



TITLE:

酸化物系相図の熱力学的基礎(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

小野, 勝敏

---

CITATION:

小野, 勝敏. 酸化物系相図の熱力学的基礎. 京都大学, 1980, 工学博士

ISSUE DATE:

1980-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r4047>

RIGHT:



# 酸化物系相図の熱力学的基礎

小 野 勝 敏





# 酸化物系相図の熱力学的基礎

小 野 勝 敏



## 序

高温化学反応により生成する相は Gibbs の相律によって規制される数の熱力学的示強因子が与えられたときに安定化し、また相の平衡状態は示強因子の関数として連続的に変化する。金属、合金および化合物の製造には多くの高温化学反応が関与しているが、目的とする物質を安定的に取り出すためには、それゆえ化学ポテンシャル、温度、濃度などで代表される示強因子の制御が必要になり、そのためには与えられた系にたいしてこれらの因子の間の関係が明らかになっていなければならない。

熱力学的示強因子を変数として、その多次元空間内に平衡状態にある系の安定相領域を標示する形式の状態図として、通称  $P - T - x$  状態図や Pourbaix-Ellingham 状態図などの例がある。この 2 つの状態図は前者が圧力を、後者が成分の化学ポテンシャルを化合物調製のための制御因子の 1 つとして取り挙げることを特徴とし、先駆的な役割を果たした。

このような熱力学的解析手法を実用的な系に適用するならば、高温化学反応を利用する工業的分野への貢献度にはきわめて大きいものと期待される。例えば、一次鋳物の固相ガス還元はエネルギー資源の節約あるいは低品位酸化鋳の有効利用という社会的要請から、その技術的可能性に関する活発な研究が行われる趨勢にある。この問題にたいする冶金学上の課題は、還元性燃焼ガス雰囲気下において鋳物相内に出現する安定相の推移を明らかにすることであり、さらに問題の本質を掘り下げるならば、基本系に関する酸素分圧、温度、濃度の関数とした相平衡の解析という課題に到達する。

また、各種熱機関のエネルギー効率の改善は、高温の苛酷な雰囲気下における金属材料の挙動によって左右されるといっても過言ではない。気相、化合物相および合金相が共存する領域と熱力学的諸因子との対応関係は、材料の耐食機能、保護という問題を検討するために不可欠な基礎的知識である。

さらに、電子機器に使用する高性能の電磁気材料および化合物半導体などの開発は、現在世界的に最先端の技術として関心を集めているが、まず第1段階として化合物のストイキオメトリ制御がこの問題の成否を握るとされている。きわめて狭い化合物の非化学量論的組成幅の中で、温度および化学ポテンシャルを規定することにより構造欠陥を平衡論的に固定し、特有の電磁氣的性質を求めうる可能性は、現在次第に認識されつつある。

次には、このような観点に立脚する熱力学的解析の対象となる系の構成成分の1つとして、高温化学反応において日常的に関与してくる酸素が重要である。酸素は気相と凝縮相の間の移動成分であり、金属-酸素系においては酸素化学ポテンシャル、すなわち雰囲気中の酸素分圧が相平衡の規制因子の1つであると考えられる。本論文の第1章では酸素分圧、温度、濃度の3変数が相平衡の確立に必要かつ十分な条件であることを論じ、引き続き、酸素分圧-温度-濃度状態図の構成、測定の実理ならびに測定方法について述べる。

第2章においてはWustite相を取り上げている。Wustiteは非化学量論性の顕著な酸化物として、その均一相領域内における酸素分圧-温度-濃度の関係は、化合物ストイキオメトリ制御に関する原理的背景を理解する上できわめて有効であり、したがって高温の平衡状態下で酸素分圧、温度の関数として平衡論的に導入される構造欠陥に関する考察も合せ行なう必要がある。Wustite相はまた非鉄金属およびその酸化物と平衡する安定相として鉍石類の固相ガス還元過程で多くの場合見出され、その熱力学的性質は共存する非鉄金属の還元に関する基礎的資料として重要である。

多くの非鉄金属資源は鉄を高濃度に含有し、固相ガス還元では鉄と共存する場合における目的とする金属の熱力学的挙動が注目される。鉍物に付随する脈石類は、固相ガス還元の温度および還元性雰囲気の下では不変な固定成分としてのみ作用する。この意味で基本系として $\text{Fe}-\text{X}-\text{O}$ 系を取扱うことが基礎的研究の段階においては十分であると考えられる。そこで本論文では第3章で $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{O}$ 系を、第4章で $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{O}$ 系に関する酸素分圧-温度-濃度

状態図を求め、同時にそれに関連して各種の熱力学的性質を導出した。Fe-Ni-O系は珪ニッケル鉱、ラテライト鉱などの低品位ニッケル鉱の処理に関する基本系である。固相還元によるフェロニッケル中のニッケルの濃縮は現在工業上急務となっている。またこれらの系の酸化物相領域には磁性材料として有用なフェライト相が存在し、また合金相と酸化物相が共存する領域は耐熱材料の高温酸化に関する基礎的な研究の対象となりうる。

酸素化学ポテンシャルを積極的に制御することが、所定の相を精度よく固定するために必要な条件であるが、これは雰囲気中の酸素分圧を介して行われる。そこで第5章においては相平衡関係にたいして酸素分圧がいかなる役割を果たしているかについて論じた。

本論文の主題は上に述べたごとく、限られた系にたいする酸素分圧-温度-濃度状態図の作成とそれに基づく熱力学的諸性質の導出にあり、結果の実的な応用は将来の課題である。

# 目 次

第 1 章 酸素分圧—温度—濃度状態図 .....	1
1-1 平衡を規制する熱力学的因子 .....	1
1-2 酸素分圧—温度—濃度状態図の構成 .....	5
1-3 酸素分圧—温度—濃度状態図の測定原理 .....	10
1-4 酸素分圧—温度—濃度状態図の測定法 .....	14
第 2 章 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図ならびに 熱力学的性質 .....	26
2-1 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図 .....	27
2-2 Wustite 相の熱力学的性質 .....	39
2-3 Wustite 相構造欠陥の熱力学的考察 .....	43
第 3 章 Fe-Ni-O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図ならび に熱力学的性質 .....	49
3-1 Fe-Ni-O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図 .....	50
3-2 Fe-Ni-O 系に関する熱力学的性質 .....	60
第 4 章 Fe-Mn-O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図ならび に熱力学的性質 .....	77
4-1 Fe-Mn-O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図 .....	77
4-2 Fe-Mn-O 系に関する熱力学的性質 .....	93

第 5 章 平衡相制御における酸素分圧の役割 .....	99
5－1 相平衡関係の分類 .....	99
5－2 酸素分圧制御による相調製 .....	115
総 括 .....	118
参 考 文 献 .....	120





## 第 1 章 酸素分圧－温度－濃度 状態図

金属元素と酸素で構成される多成分系の平衡相図をはじめとする熱力学的性質に関する研究は、地質鉱物学、窯業耐火材料学、冶金学など多岐にわたり行われているが、各分野の目的に応じて対象となる熱力学的条件は異なる。酸化物の固相ガス還元への応用を前提とする本研究の場合は、Gibbs の相律によって指定される数だけの熱力学的示強因子の関数として一義的に固定されてくる平衡相を同定し、かつ平衡相の共存関係を明らかにすることが興味の対象となる。これらの示強因子を座標軸として、その空間内に各相の安定領域を区切ると平衡状態図が得られるが、酸素分圧、温度および濃度を独立変数とする状態図が酸素分圧－温度－濃度状態図である。

本章ではまず金属および酸素を成分として含む開放系が平衡状態にあるために必要な熱力学的条件を考察し、これを酸素分圧－温度－濃度状態図の形で表示しうることを述べる。次にこの状態図の構成の仕方であるが、成分の数が増加するとそれに伴って自由度も増加するので、安定相は平面上には存在せず多次元空間内の領域を占有する。これは実用的には不便であるので、独立変数としての因子のうち幾つかを一定値に固定して平面状態図の形成に表示するための工夫が必要になる。そこで本章の第 2 の項目としては、酸素分圧－温度－濃度状態図を平面的に構成するための原則について述べる。第 3 の項目の内容は、この状態図を実測に基づき作成する方法の原理に関することであり、その原理は Gibbs の相律が基礎になっている。

### 1－1 平衡を規制する熱力学的因子

系が平衡状態に到達するとき、熱は外界と交換しえて体積は変化できるが物質は交換できない閉鎖系においては、その平衡状態は系内部の成分のモル数に

よって一義的に決ってしまう。外界と物質を交換できる開放系においては化学ポテンシャル，温度，圧力などの示強因子で平衡状態を規制することができる。酸化物の固相ガス還元においては，常圧下で酸素化学ポテンシャルおよび温度を制御しうるので，系は開放系であると考えてよい。そこで開放系に対しては，普遍性のある示強因子によって平衡状態を制御できることを以下に論じる必要がある。

均質系の内部エネルギーは系の状態関数であり，状態を特徴づける独立因子の関数である。そこで独立因子としてエントロピー  $S$ ，体積  $V$  および系を構成する独立成分  $1, 2, 3, \dots, c$  のモル数  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_c$  を選ぶと，均質系の内部エネルギー  $E$  は従属因子となり，これらの因子の関数になる。

$$E = E(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (1)$$

上に述べたごとく，酸化物の固相ガス還元を平衡論に立脚して考察するとき，系の構成は気-固相平衡系であり，熱および酸素を外部の媒体と交換しうる開放系とみなしてよい。開放系に対しては(1)式的全微分は次式で与えられる。

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_c} dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_c} dV + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_c} dn_i \quad (2)$$

ここで，

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n} = T \quad (3)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n} = -P \quad (4)$$

の関係式を用いて(2)式を書き換えると次式が成立する。

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_c} dn_i \quad (5)$$

次に、Gibbs の定理ならびに Gibbs による成分  $i$  の化学ポテンシャルの定義にしたがえば、

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (6)$$

の関係式が成り立つ。ここで  $H$  はエンタルピー、 $F$  は定容自由エネルギー、 $G$  は定圧自由エネルギーを表わす。(6)式を用いて(5)式は次のように書ける。

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

(7)式は  $(2c+5)$  個の因子を含んでいるが、これらの因子は(3)、(4)、(6)および(7)式の合計  $(c+3)$  個の関係式により関係づけられているので、均質系の独立因子の数は  $(2c+5) - (c+3) = (c+2)$  個である。

次に上の均質系に対する議論から多相平衡系に議論を拡張する。この系が

$$(1), (2), (3), \dots, (r)$$

の相から構成されているとき、系全体では  $r(c+2)$  個の独立因子がある。しかし多相平衡系においては、示強因子が系内のすべての相で相等しいという次の関係

$$\left. \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)} \\ P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \dots \dots \dots \\ \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(r)} \end{array} \right\} \quad (8)$$

が存在するので多相平衡系の独立因子の数は次のようになる。

$$r(c+2) - (c+2)(r-1) = (c+2)$$

そこで独立示強因子の数を  $I$ ，独立示量因子の数を  $J$  で表わせば

$$I + J = c + 2 \quad (9)$$

さて，1つの均質相には， $T, P, \mu_1, \dots, \mu_c$  の合計  $(c+2)$  個の示強因子が存在するが，これらの示強因子は Gibbs-Duhem の式

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (10)$$

により関係づけられているから，均質相の独立示強因子の数は  $(c+1)$  個である。均質系の独立因子の全数は(9)式より  $(c+2)$  個であるから，少なくともそのうち1つは示量因子でなければならない。そこで  $r$  個の相から成る多相平衡系では，独立因子は少なくとも  $r$  個の示量因子を含んでいなければならない。すなわち，

$$J \geq r \quad (11)$$

(9)および(11)式から

$$I \leq c + 2 - r \quad (12)$$

が成立する。(12)式によれば，独立成分の数  $c$ ，相の数  $r$  の多相平衡系における独立示強因子の最高数は  $(c+2-r)$  である。独立示強因子の最高数は自由度と呼ばれ，最高数に当る数だけの示強因子が定っておれば開放系の平衡は成立しているはずである。

独立示強因子の種類はいまの場合成分の化学ポテンシャル，圧力，温度および各成分の濃度である。このうち化学ポテンシャルには(6)式で示されるような等エントロピー—等容系，等エントロピー—等圧系，等温—等容系，等温—等圧系の4つの基準的系があるが，本研究の対象となる気—固相平衡系においては等温—等圧系，すなわち一定の温度における定圧自由エネルギーの成分モル数に関する偏微分を化学ポテンシャルとして使用する。それゆえ成分  $i$  の化学

ポテンシャルは次式で表わされる。

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (13)$$

ここで  $j$  は成分  $i$  以外の系の構成成分を表わす。

自由度が増加すると平衡を規定する独立因子の数が増加し、実験のみならず平衡状態図の作成上において取扱いが複雑になってくる。(12)式から明らかなように、成分数  $c$  が大きくなるほど、また相の数  $r$  が小さくなるほど自由度は大きな値をとる。本研究の場合、 $\text{Fe}-\text{X}-\text{O}$  3 元系で気相—均一相平衡のとき  $c = 3$  ,  $r = 2$  で自由度は 3 である。そこで独立示強因子として 3 種類を選べばよく、成分の化学ポテンシャル、温度およびその成分の濃度を平衡を規制する因子として選定することができる。さらに化学ポテンシャルとしては、還元性雰囲気有する還元能力の指標という意味で酸素化学ポテンシャルを、また濃度についても還元の度合いの指標として酸素のモル分率を取り挙げ、これに温度を加えて、酸素化学ポテンシャル—温度—酸素モル分率の関係において平衡相を求めるという測定のための指針が得られた。

## 1—2 酸素分圧—温度—濃度 状態図の構成

独立示強因子である酸素分圧、温度および濃度を座標軸とする立体図の空間内に平衡状態にある安定相の領域を配置するのが酸素分圧—温度—濃度状態図である。その座標軸のとり方として図 1 に示すような直角座標を考えると、自由度 0 の平衡相はこの空間の 1 点に存在し、自由度 1 の平衡相は曲線上、自由度 2 の平衡相は曲面上にあり、自由度 3 の平衡相は閉じた曲面上およびその内部の空間を占める。

酸素を 1 成分とする 2 , 3 元系の気—固相平衡について自由度、平衡相の共存関係および座標内の領域の対応関係を纏めたのが表 1 である。表 1 によれば

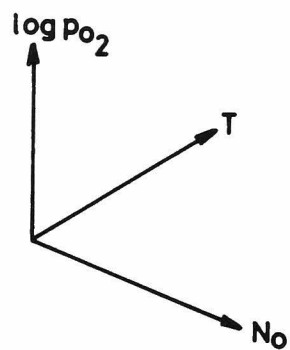


図 1 酸素分圧—温度—濃度状態図の座標軸

表 1 金属—酸素系における気—固相平衡の自由度と平衡相

系	自 由 度	平 衡 相	座標内の位置
M—O 2 元系	0	気相—3 固相共存	点
	1	気相—2 固相共存	曲 線
	2	気相—均一相	曲 面
M—X—O 3 元系	0	気相—4 固相共存	点
	1	気相—3 固相共存	曲 線
	2	気相—2 固相共存	曲 面
	3	気相—均一相	閉曲面内部

均一相の自由度は2元系では2であるから均一相領域内では酸素分圧および温度の関数として濃度が変化しうる。このことから酸化物は非化学量論的組成幅をもたなければならず、幅の大小は酸化物の種類によって異なる。例えば Wustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) は非化学量論性の顕著な酸化物として知られているが、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの安定酸化物は極めて広い酸素分圧および温度の範囲で化学量論的組成からのずれは認められていない。同様の理由により3元系における複合酸化物相にも非化学量論性が存在するはずである。酸化物の非化学量論性は酸化物内部の構造欠陥に起因しており、欠陥のタイプおよび濃度は相の平衡状態が定まれば決ってしまう。

いま  $\text{M}-\text{O}$  2元系上に存在する非化学量論的酸化物  $\text{MO}$  相の安定領域について考えてみる。ここで  $\text{MO}$  という化学式は  $\text{M}$  と  $\text{O}$  がほぼ1:1モルに近い割合で結合することを示しているのであって、その化学量論性からのずれが問題になる場合は  $\text{M}_{1-x}\text{O}$  と書き  $x$  を変数とするべきである。図2に  $\text{MO}$  相が酸素分圧—温度—濃度座標の空間で占める領域を仮想的に示した。 $\text{MO}$  相の安定領域は

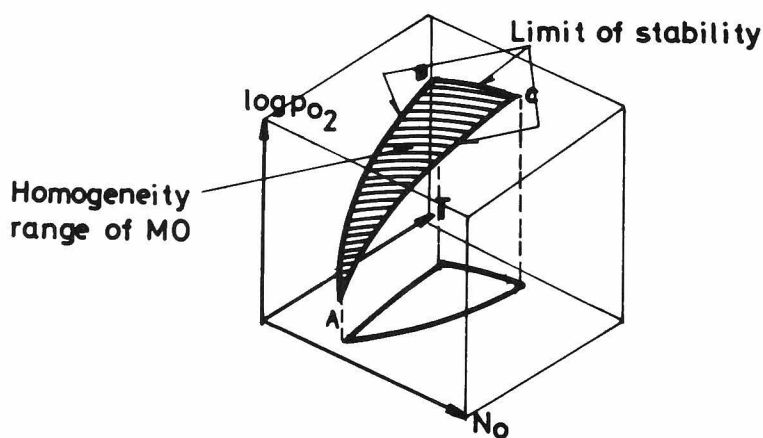


図2 非化学量論的酸化物の安定領域（模式図）



一つの曲面を形成する。Kofstad<sup>(1)</sup> にしたがえば、曲線 A B, B C, C A などは M O 相の安定限界 (Limit of stability), 曲面は均質領域 (Homogeneity range of M O) と呼ばれる。図 2 のような立体図は実用性に乏しく、図 3 に示したような平面座標への射影図が實際上便利である。このときは 2 つの因子を直角座標にとり、残り 1 つの因子を等組成線, 等酸素分圧線, 等温線として安定領域内に描く方法を用いる。

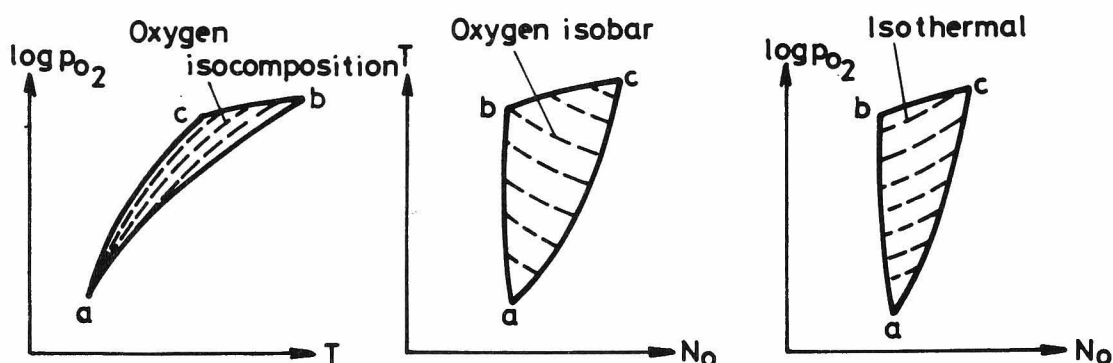


図 3 酸素分圧—温度—濃度状態図の射影図 (模式図)

M—X—O 3 元系になると図 1 のような座標内では各平衡相の安定領域が重なり合うことが起りうる。これは M と X の濃度比が規定されていないためである。そこで図 4 に示すように通常の組成三角形を底面にとり、酸素分圧または温度軸を垂直に引いた座標系にしなければならない。このときはそれぞれ等温および等圧状態図になる。そしてこれらを実用に供するために、種々の座標面への投影図を作成し、等酸素分圧線, 等温線, 等濃度線などを記入する方法を講じる。

等温—等圧線状態図の模式図を図 5 に示した。この状態図は M—O, X—O 各 2 元系に酸化物として M O, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, X O の各相が存在し, これらはさらに

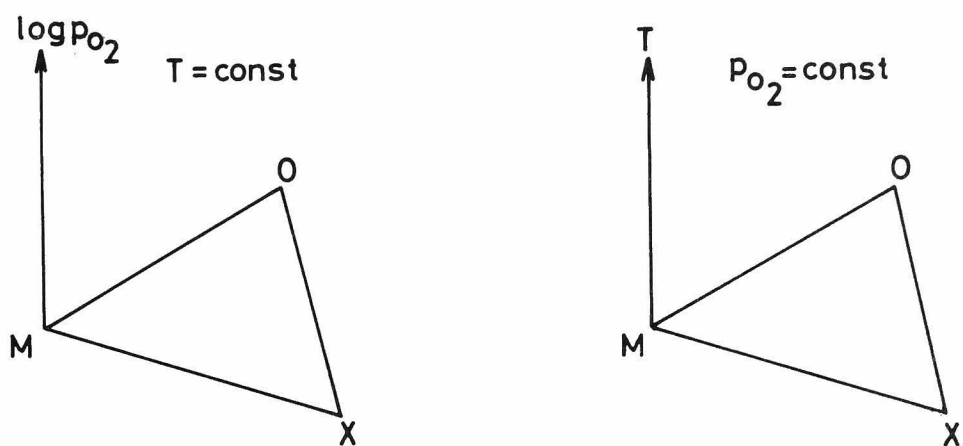


図 4 M-X-O系の組成三角形を底面とする等温および等圧座標

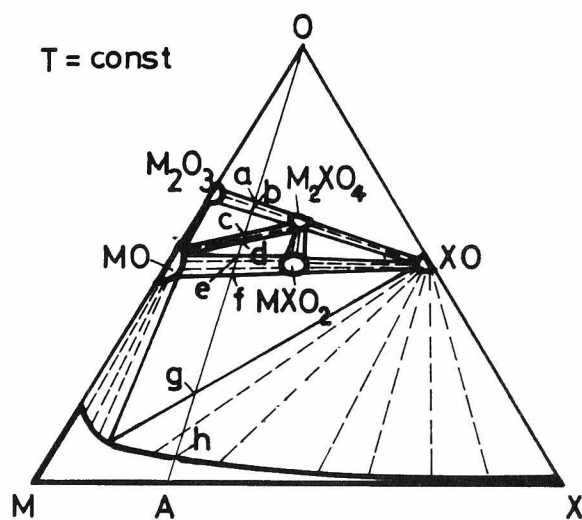


図 5 M-X-O系の等温断面図（模式図）

複合酸化物  $M_2XO_4$ ,  $MXO_2$  などを形成するとともに,  $M-X$ 系は全率固溶体を示す場合である。また各酸化物相の非化学量論性ならびに合金中への酸素の飽和溶解度は誇張して描いたものである。図中の破線は等酸素分圧線を示すが, 等酸素分圧線の分布にはある規則性が存在する。これは次の一般式から導かれ

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0 \quad (16)$$

るものであって, 以下のように要約することができる。

- (1) 酸素の座標点から状態図上に引いた線分(例えば図5の線分OA)はある特定の等酸素分圧線と1回だけ交わる。
- (2) 酸素座標点に近いほどこの線分は高い酸素分圧線を切る。

### 1-3 酸素分圧-温度-濃度状態図の測定原理

酸素分圧-温度-濃度状態図を決定するためには, 3変数のうち2変数の関数として残りの変数を実験的に求める操作を行えばよい。第2章の測定方法で述べるように, 開放系においては上記の3因子は実験的に制御が可能である。そこで, その測定の原理をまず  $M-O$  2元系について述べるならば次のようになる。

図6(A)は  $M-O$  2元系に関する模式的な酸素分圧-温度-濃度状態図の温度-濃度座標への射影図であり, 原則にしたがって等酸素分圧線を記入してある。3つの酸化物のうち  $M_2O_3$  は化学量論的組成の酸化物で,  $a'$  点は純酸素1気圧と平衡する温度  $T$  における  $M_2O_3$  の平衡組成であるとする。さらにこの温度で金属成分  $M$  の蒸発による反応系外への損失は無視できるものと仮定する。温度を  $T_1$  に固定しながら反応系内の酸素分圧を無限小だけ減少させてゆくことによる等温準静的過程で還元を進行させてゆくと, 固相の酸素濃度は図6(C)のごとく金属相へ向って平衡関係を保持しつつ移動し  $g$  点に到達する。図6(B)の曲

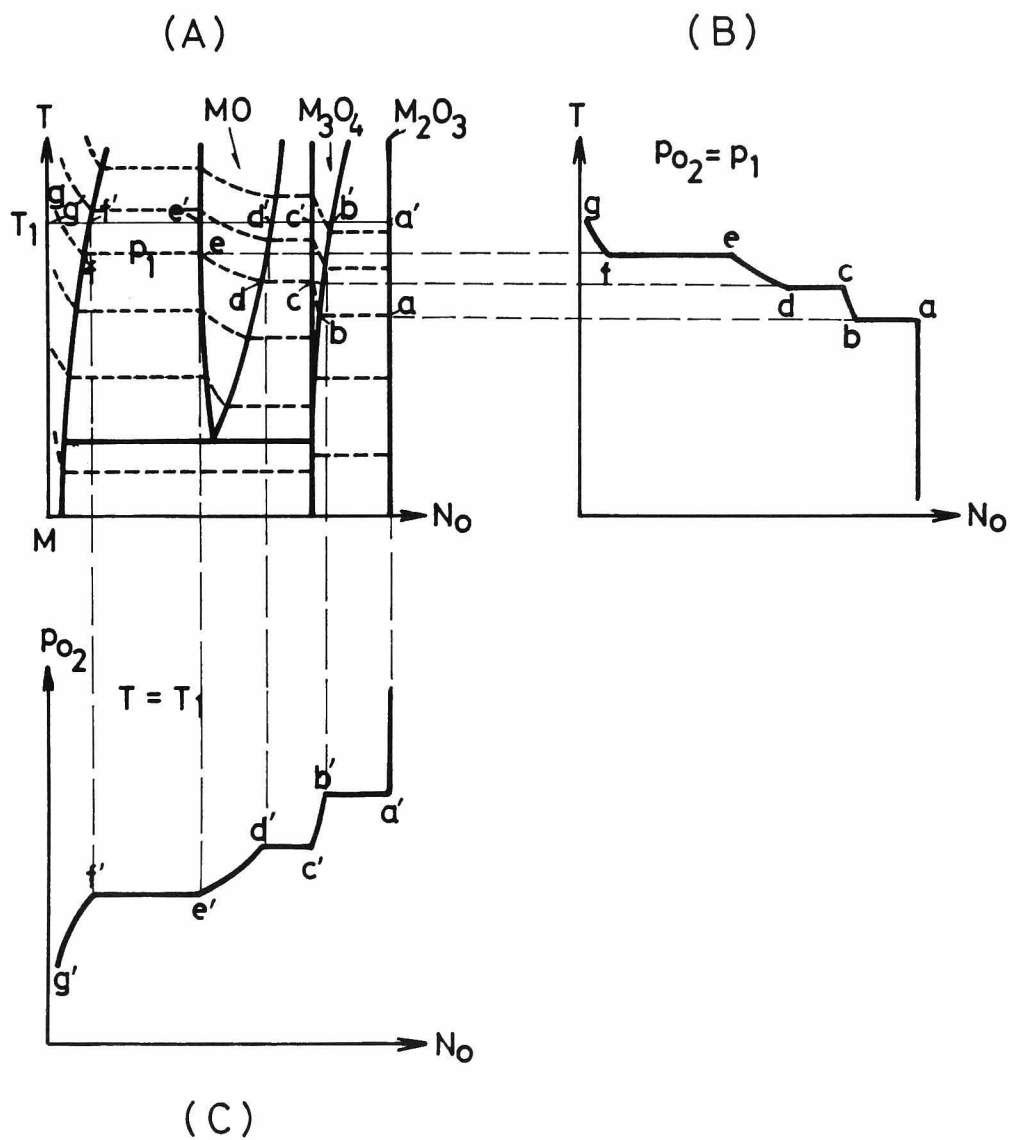


図 6 M-O<sub>2</sub> 元系に関する酸素分圧-温度-濃度状態図の射影図 (模式図)

線を等温還元平衡曲線と称し、酸素分圧—温度—濃度状態図を温度  $T_1$  の面が切る切断面の形状と一致している。それゆえ温度を変えて同様の操作を行ない、それぞれの等温還元平衡曲線を組み合わせると  $M-O_2$  元系の酸素分圧—温度—濃度立体状態図ができる。

また別に、酸素分圧を固定し、準静的過程の条件を満足しつつ温度を上昇させてゆけば図 6(B)のような等圧還元平衡曲線が求められる。この形状は立体図の酸素分圧  $P_1$  の面が切る断面図の形状と一致し、酸素分圧を変化させて等圧還元平衡曲線を求め、それらを組み合わせると立体図ができる。

一つの還元平衡曲線は幾つかの直線および曲線から構成されているが、不連続点において相平衡関係が変化することは明らかである。平衡相の自由度と対比してみると、 $M-O_2$  元系の場合、直線は自由度 1 で気相—2 固相共存領域であり、曲線は自由度が 2 の気相—均一相平衡領域であることがわかる。本研究では等温断面、等圧断面などの平面図を得ることを目的としているのであるから、等温および等圧還元平衡曲線群をそのまま平衡状態図として提出できる。また平衡相の数は還元平衡曲線から原則として判明するが、平衡相そのものの同定については酸素濃度または X 線回折により判断しなければならない。

次に  $M-X-O_3$  元系の場合も原理は全く同様である。図 7 における  $M-X-O_3$  元系の等温断面図で説明すると、図中の A 点はこの温度で純酸素 1 気圧と平衡しているものとする。A 点を出発点として系内の酸素分圧を前回と同様に準静的に減少させ、平衡状態を保ちながら還元してゆくと固相の組成は、金属成分 M、X が蒸発しないものとすれば、直線 AB 上を B 点の合金相へ向って移動し、酸素が完全に除去された時点において合金の平衡相が生成しているはずである。直線 AB を White<sup>(2)</sup> にしたがって還元径路 (Dissociation path) と呼ぶ。還元過程で金属成分が失なわれないことから還元径路は酸素の座標点と一定の  $M/X$  モル比の合金組成点を結ぶ直線となり、M と X は固定成分、酸素は移動成分である。図 8 は図 5 の等温断面に対応する等温還元平衡曲線を模式的に示したものであるが、3 元系の場合とはくに擬 2 元系等温還元平衡曲線と

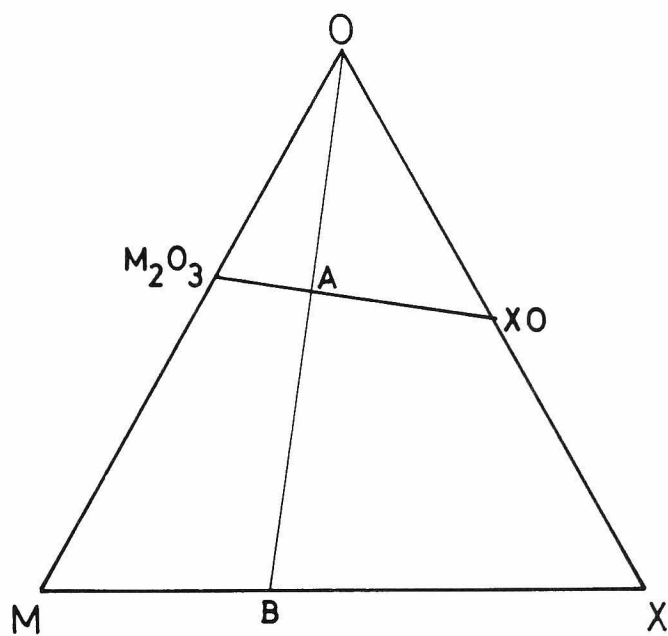


図 7 M-X-O系の還元径路

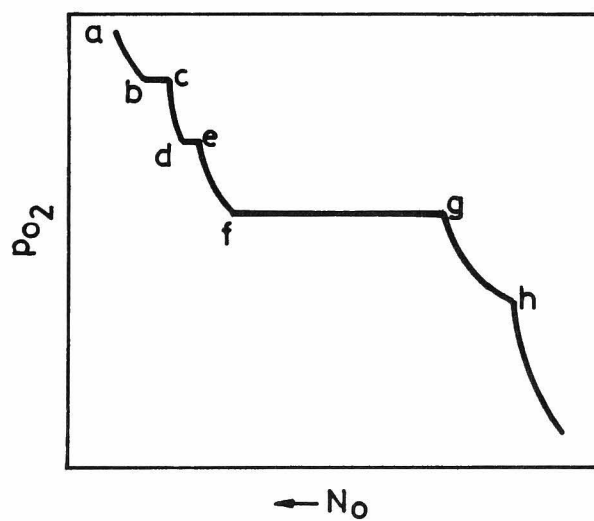


図 8 M-X-O系の等温還元平衡曲線（模式図）

呼ぶことができる。次に  $M/X$  モル比を変えて得られる擬 2 元系等温還元平衡曲線を作り、さらに温度を変化させて同様の操作で還元平衡曲線を多数求め、最後に全体を組み立てて立体的な酸素分圧—温度—濃度状態図を決定することができる。以上の手順とは異なり、酸素分圧を一定に規定した等圧還元平衡曲線から出発しても同一の立体図が得られる。

2 元系、3 元系いずれの場合においても酸素濃度を固定して温度の関数として平衡酸素分圧をプロットすることによっても、最終的に得られる状態図は同一である。

以上に述べた酸素分圧—温度—濃度状態図の測定原理を纏めると次のようになる。

- (1) 温度を固定し、酸素分圧の関数として酸素濃度を決定すると等温還元平衡曲線が得られる。
- (2) 酸素分圧を固定し、温度の関数として酸素濃度を決定すると等圧還元平衡曲線が得られる。
- (3) 酸素濃度を固定し、温度の関数として酸素分圧を決定すると等濃度還元平衡曲線が得られる。

還元径路上を還元方向とは逆の方向に酸素濃度が変化する場合は酸化平衡である。したがって還元平衡と酸化平衡は全く同一の平衡曲線を与えることになり、径路は酸化還元径路、曲線は酸化還元平衡曲線と称すべきであるが、本研究においては主として還元方向へ進む測定の仕方を行うので、還元径路、還元平衡曲線を用いている。

#### 1-4 酸素分圧—温度—濃度状態図の測定法

気相中の酸素分圧を制御する方法としてガス流動平衡法があり、酸素濃度の減少に伴う重量変化の測定法として熱天秤法がある。両者の組み合わせによるガス平衡—熱天秤法は(1)一定の酸素分圧下における温度の関数としての酸素濃

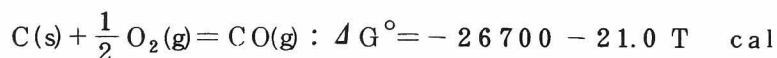
度の決定、および(2)一定温度下における酸素分圧の関数としての酸素濃度の決定に対して適用することができる。また、一定酸素濃度の下で、温度の関数として酸素分圧を決定する方法としてはジルコニア固体電解質起電力法がある。

## 1. ガス平衡—熱天秤法

$\text{CO}-\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2-\text{H}_2$  などの混合ガスを高温に加熱された凝縮相上に流動させ、混合ガスが高温下で保有する酸素ポテンシャルで凝縮相を平衡させるガス平衡法は、従来高温化学反応分野の数多くの研究で使用されてきた。本研究では  $\text{CO}-\text{CO}_2$  および  $\text{CO}_2-\text{H}_2$  混合ガスを用いたが、一般に酸化物中への炭素の溶解度は無視できるほど僅かであるとみなされるので、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{H}_2$  混合ガスは實際上酸素のみのポテンシャル制御として有効に作用すると考えてよい。同様に  $\text{CO}_2-\text{H}_2$  混合ガスは水素の酸化物中への溶解度は無視できて、実質的には酸素の化学ポテンシャルのみに注目すればよい。そこで本研究の対象とする気—固相平衡において、気相中の C および H は成分としては考慮していない。

高温部に凝縮相を設置し、その上に混合ガスを流動させると、酸素は凝縮相と気相の間を移動し、平衡に到達すると実質的な移動は停止する。この場合における凝縮相の平衡状態は温度と混合ガスの混合比によって決まる酸素化学ポテンシャルにより従属的に規制されてしまう。

$\text{CO}-\text{CO}_2$  混合ガスの酸素分圧の計算には次の熱力学的数値<sup>(3)</sup>を用いた。



反応系の入口における混合比を

$$r = \frac{p_{\text{CO}_2}^{(i)}}{p_{\text{CO}}^{(i)}}$$



と置くと、凝縮相と混合ガスが平衡に達していると凝縮相上の  $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  の混合比は入口における混合比と等しくなるから

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^{(i)}}{p_{\text{CO}}^{(i)}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

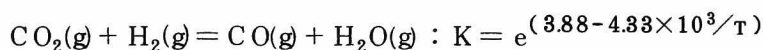
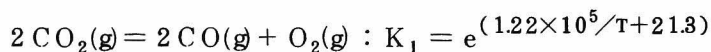
となり、平衡酸素分圧は次式で与えられる。

$$\log p_{\text{O}_2} (\text{atm}) = (9.08 + 2.00 \log r - 29500/T) \quad (17)$$

次に  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  混合ガスの平衡酸素分圧は Muana ら<sup>(4)</sup>により次のように求められている。

$$p_{\text{O}_2} = \frac{K_1}{2} \left\{ (1-r)^2 + 2r/K - 2(1-r) \sqrt{(1-r)^2 + 4r/K} \right\} \quad (18)$$

ここで  $K_1$ ,  $K$  は次の反応の平衡定数である。



また  $r$  は反応系入口における  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の混合比

$$r = \frac{p_{\text{CO}_2}^{(i)}}{p_{\text{H}_2}^{(i)}}$$

である。

現在世界的に使用されている熱天秤を原理上の種類で分類するならば、McBain 型, Cahn 型, Adamel 型, Gulbransen 型がある。後者 3 つは精密電気天秤で、McBain 型はコイル状のスプリングに試料を吊してスプリングの伸びを読取顕微鏡で測定することにより、試料の重量変化を求めるものである。重量変化の検出感度は精密電気天秤が最高 100 ng のオーダーである。一方、

McBain 型天秤の感度はスプリングの感度とカセットメーターの読取精度に依存する。

ガスの流動下において熱天秤を使用する際、ガスのブラウン運動、ガス流速方向への運動量、ガスの対流などが試料容器に圧力として加わり、試料の重量測定に与える影響が大きい。この場合、高感度の熱天秤は試料の重量変化以外にガスの不規則運動をも重複して検出するため必ずしも最適な感度を有する天秤とはいえない。そこで本研究では図 9 に示すような McBain 型の熱天秤を構築して使用した。本天秤の感度は最大荷重 1 g に対して 0.02 mg である。

ガス平衡—熱天秤測定全体の装置図を図 10 に示した。成分ガスはポンペより供給し、脱水後、流量計を経て混合器で混合したのち熱天秤本体に導入する。混合ガスの混合比は成分ガスの流量比に等しいとみなした。同時に、熱天秤本体を出た混合ガスを、ジルコニア固体電解質を使用した酸素メーターに導き、酸素分圧測定の結果から混合比を求め流量比と比較した。

- 1 Roller
- 2 Support chain
- 3 Pyrex tube
- 4 Quartz spring
- 5 Index fiber
- 6 Gas inlet
- 7 Thermocouple
- 8 Stainless plates
- 9 Pt wire
- 10 Alumina tube
- 11 Bubbler
- 12 Bubbler

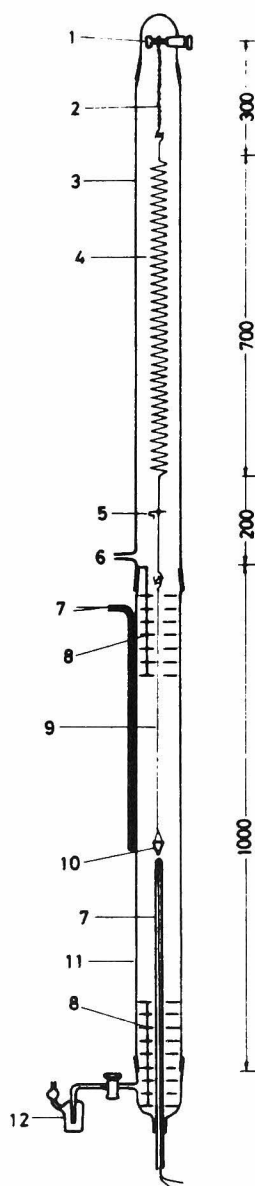


図 9 McBain 型熱天秤本体の構成図

1. Cathetometer
2. Zirconia oxygen meter
3. Diffusion pump
4. Rotary pump
5. Flow meter
6. Bubbler
7. Gas mixer
8.  $P_2O_5$
9. Silicagel
10. Variable leak valve
11. Bubblers
12. Thermobalance

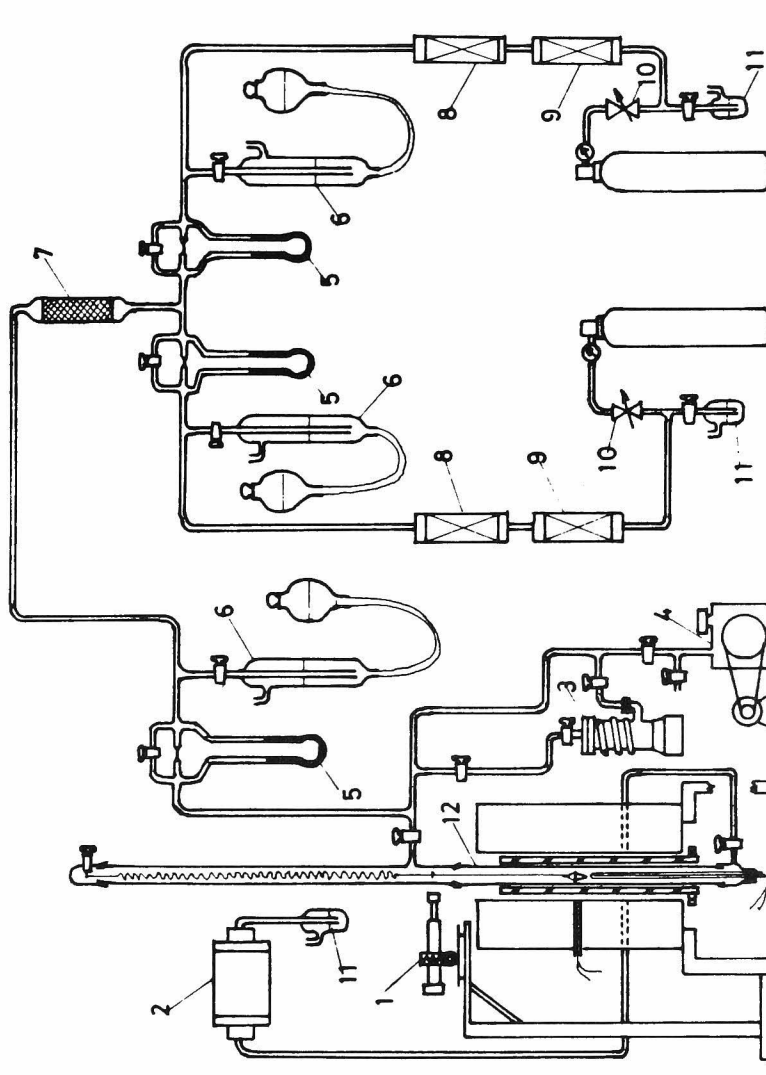


図 10 ガス平衡—熱天秤測定装置図

## 2. 固体電解質起電力法

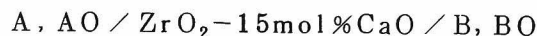
ジルコニア固体電解質は高温媒体中の酸素ポテンシャル測定に現在では安定的に使用されつつある段階にある。1933年に C. Wagner<sup>(5)</sup>は酸素濃淡電池を理論的に解析し、両極の酸素化学ポテンシャルを  $\mu_{O_2}'$ ,  $\mu_{O_2}''$  で、また電解質中の酸素イオンの輸率を  $t_{O_2-}$  で表わすならば、電池の平衡起電力は次式で与えられることを示した。

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}'} t_{O_2-} d\mu_{O_2} \quad (19)$$

ここで R はガス定数、F はファラデー定数である。一方、1952年に Hund<sup>(6)</sup> は  $ZrO_2$ -CaO 系について研究して、格子定数の測定から 10 ~ 20 mol% CaO の濃度範囲で  $ZrO_2$ -CaO 系は Cubic 型固溶体を形成することを認め、さらにこの組成領域で密度が CaO 濃度の増加とともに減少するという実験結果を示した。Hund はこの現象を、 $Zr^{4+}$  イオン格子点に  $Ca^{2+}$  イオンが置換することにより、結晶の電気的中性の原理から酸素イオン空孔濃度が増加するためであると解釈した。次いで Kiukkola & Wagner<sup>(7)</sup> は上記の Hund の実験に着目し、 $ZrO_2$ -15mol% CaO 固溶体は (19) 式の酸素イオンの輸率が  $t_{O_2-}=1$  を満足するであろうことを予測した。このとき (19) 式は

$$E = \frac{RT}{4F} (\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}'') = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}'}{p_{O_2}''} \quad (20)$$

と書けるので、酸素分圧が既知の標準極に対して測定極の酸素分圧が電池の起電力測定により求められることになる。Kiukkola & Wagner は



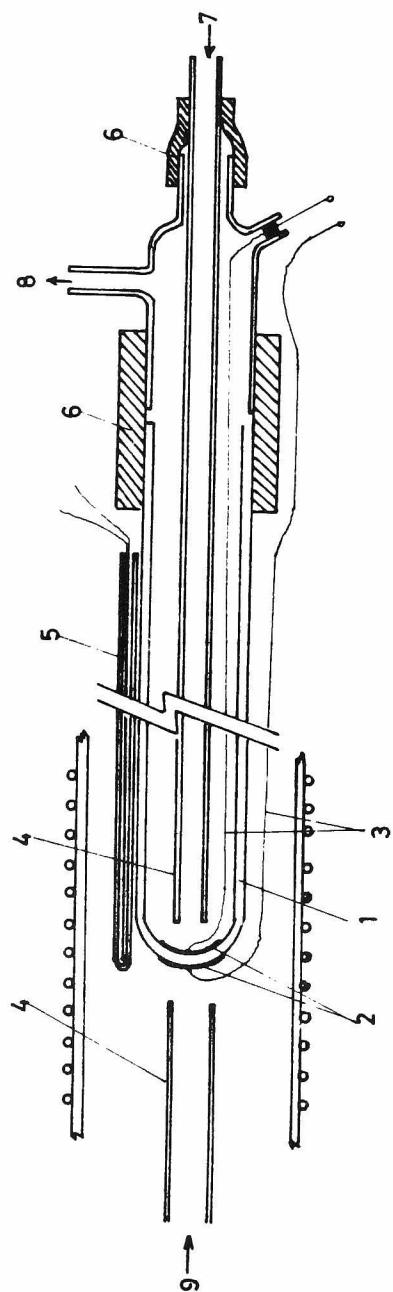
なる電池を構成し、Fe-FeO, Ni-NiO, Co-CoO, Cu-Cu<sub>2</sub>O などの金属—金属酸化物混合電極間の起電力測定を行い、その結果がガス平衡法で求められ

ている平衡酸素分圧の値と極めてよい一致を示して、ジルコニア固体電解質の信頼性を示唆した。爾来、ジルコニア固体電解質は酸素を含む高温媒体における酸素化学ポテンシャル測定に広く利用され、近年冶金学への応用として多くの報告がなされている。

図 11 はジルコニア固体電解質を使用したガス中の酸素分圧測定セルの構成図である。ジルコニア固体電解質は  $12\phi \times 8\phi \times 600\text{ mm}$  の一端閉管を用い、内部は測定ガス極、外部は標準空気極として圧搾空気を吹き付け空気中に開放している。

図 12 に固相中の平衡酸素分圧測定用のジルコニア固体電解質電池を示した。この装置ではジルコニア一端平底閉管を使用し、内部を標準極ペレット、外部を測定極ペレットとして両極の雰囲気との隔離を行っている。その理由は両極の平衡酸素分圧に大きな差がある場合、低い酸素分圧の極は酸化され、高い酸素分圧の極は還元されるなど相互に雰囲気を通して影響を与えるためである。標準極と測定極の間に酸素分圧の差が小さい場合は、図 13 に示したようなジルコニアペレットを電解質として使用した。

本研究で使用する  $\text{CO}_2\text{--H}_2$  混合ガスとジルコニア固体電解質電池の信頼性を検定するために、温度と混合比を変えて起電力を測定した結果を図 14 に示した。(18) 式と (20) 式を用いて  $\text{CO}_2\text{--H}_2$  混合ガスの理論酸素分圧値を計算して図 14 に実線で示し実測値と比較したが、良好な一致が認められた。



- 1 Zirconia tube   2 Platinum net   3 Platinum leads   4 Alumina tube  
 5 Thermocouple   6 Rubber tube   7 Sample gas inlet   8 Sample gas outlet  
 9 Compressed air

図 11    ガス中の酸素分圧測定用ジルコニア固体電解質電池の構成図

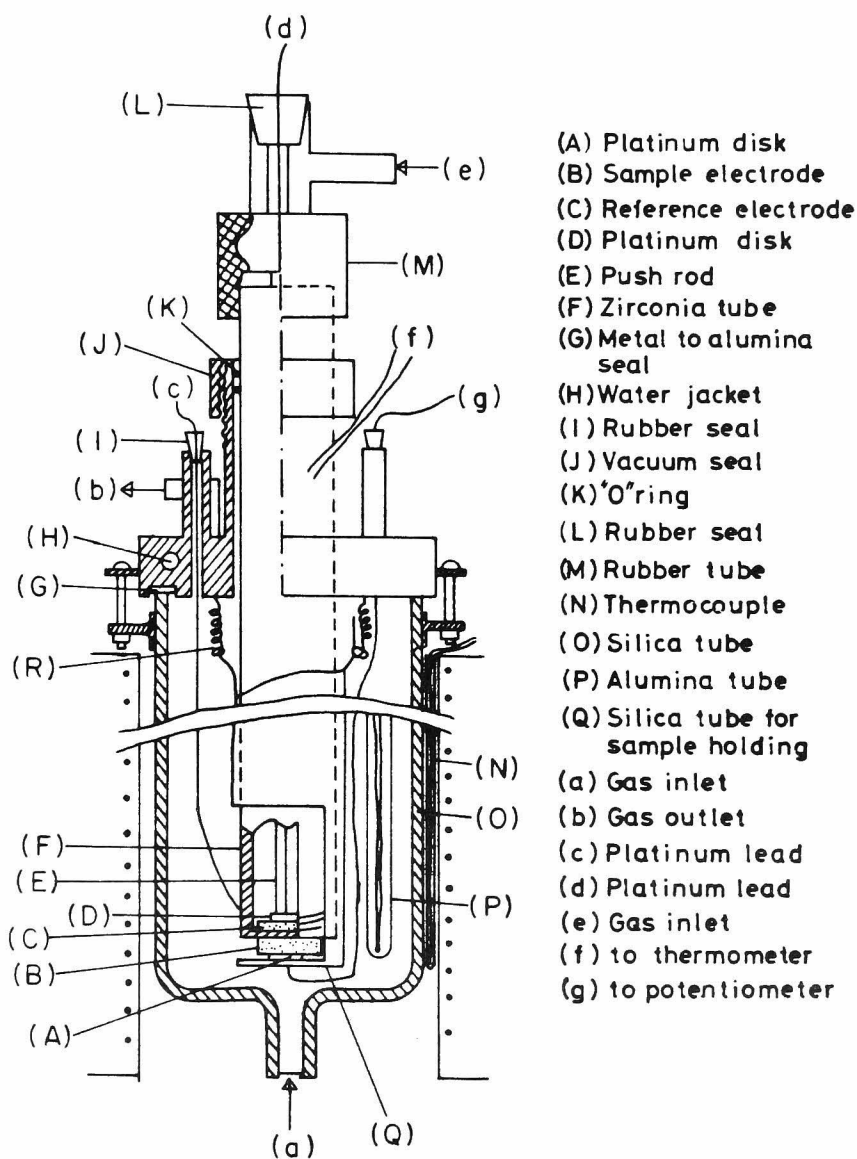
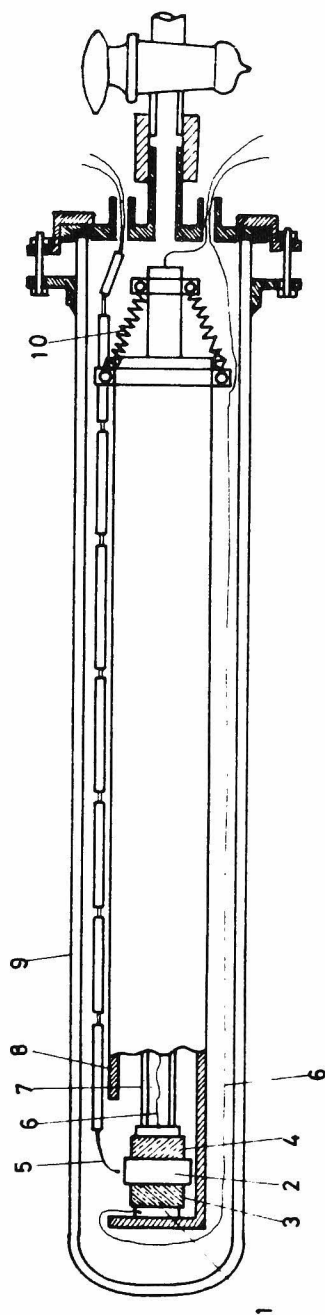


図 12 固相中の酸素分圧測定用のジルコニア固体電解質電池の構成図





1. Pt disk, 2. Zirconia solid electrolyte, 3. Sample electrode, 4. Reference electrode,  
5. Pt-PtRh thermocouple, 6. Pt leads, 7. Alumina pushing rod, 8, 9. Alumina tube,  
10. Spring

図 13 固相中の酸素分圧測定用のジルコニア固体電解質ペレットを使用した電池構成図

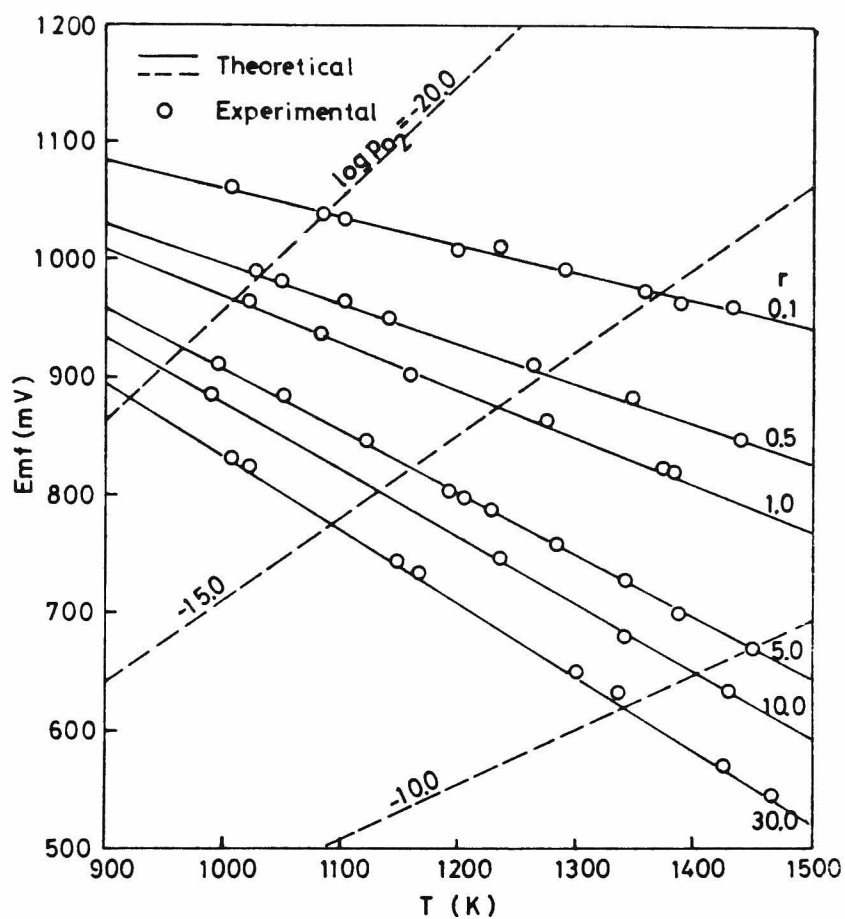


図 14 Pt, Air/ $ZrO_2(+CaO)/CO_2-H_2(g)$ , Pt 電池の温度と起電力の関係

## 第 2 章 Wustite 相の酸素分圧－温度－ 濃度状態図ならびに熱力学的性質

Fe－O 2 元系には Hematite, Magnetite, Wustite という鉱物学的名称で知られる 3 つの酸化物があり、遷移金属酸化物の典型として古くから結晶学的な研究がある。

Wustite 相は現在では非化学量論的組成幅の大きな酸化物として十分よく知られているが、Wustite をはじめて熱力学的に研究した G. Chaudron<sup>(8)</sup> は単に化学量論的酸化物として取扱っていた。その後、Darken & Gurry<sup>(9)</sup> の時代に至り、Wustite は  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と標示される Fe イオン欠乏型の酸化物として、その熱力学的安定領域が明らかにされるとともに、Gibbs の相律にしたがって気相を含めた自由度 2 の均一相として取扱われ、酸素分圧－温度－濃度の関係を求める試みが行われた。

多くの非鉄金属鉱物は、酸化鉄との共存酸化物である。したがってその固相ガス還元のプロセスで Wustite は他の酸化物との複合化合物として、あるいは直接に金属相と共存するなどの形で出現する。そえゆえ Wustite 相そのものの熱力学的安定条件に関する知識は非鉄金属鉱物のガス還元挙動に対して不可欠のものとなっている。

さらに、酸化物の還元における動力学的な挙動は、酸化物内部の構造欠陥に起因するイオン、自由電子および電子空孔の移動に大きく支配される。そこで平衡状態の下で存在する欠陥のタイプ、濃度などの要因が基礎的な知識として要求される。ところで、自由度が 2 である Wustite 相安定領域内の構造欠陥の種類および濃度は、温度および酸素分圧の関数として固定されてくるので、Wustite 相領域内の酸素分圧－温度－欠陥濃度を求めることが重要となる。

Wustite 相はそれと平衡する気相も含めて自由度は 2 であり、酸素分圧、温度および濃度のうち 2 変数を、相の安定領域内で自由に選択することができる。

それゆえ、Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図は、一定の温度および酸素分圧と平衡する Wustite の酸素濃度を決定するガス平衡—熱天秤法、あるいは一定組成の Wustite が一定温度で示す平衡酸素分圧を直接測定する固体電解質起電力法などを用いて決定することができる。

従来の研究のうち、Chaudron<sup>(8)</sup>、Darken & Gurry<sup>(9)</sup>、三本木<sup>(10)</sup>、Vallet<sup>(11)</sup>、Swaroop<sup>(12)</sup>、Bransky<sup>(13)</sup> は CO—CO<sub>2</sub> 混合ガス平衡法を採用している。一方、Fender<sup>(14)</sup> は固体電解質起電力法を用いている。

Wustite 相の平衡状態で安定な構造欠陥については従来から強く興味を持たれてきた。これに関しては、高温から急冷された Wustite 試料についての中性子回折<sup>(15)</sup>、X線回折<sup>(16)</sup>などの方法による研究も存在する。しかるに Wustite は約 550℃以下の温度では平衡状態で存在しえないので、高温および制御された酸素分圧下で平衡させた Wustite 相そのものについての実測が要求される訳であるが、この条件における中性子回折、X線回折は技術的に困難である。そこで一定温度および酸素分圧と平衡した Wustite の電気伝導度<sup>(17)</sup>、熱起電力<sup>(18)</sup>などの測定結果に基づく Wustite の構造欠陥に関する説明がある。

本研究はまず従来の研究を拡充するために、650～1300℃の広い温度範囲にわたり Wustite 安定領域の酸素分圧—温度—濃度状態図を CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> ガス平衡—熱天秤測定法により決定した。次いでこの結果に基づき Wustite 相の熱力学的性質に関する考察を行った。また最後に、Wustite の有する化学量論的組成からのずれの平衡酸素分圧依存性を解析することにより、Wustite の構造欠陥に関する知見を得ることを試みた。

## 2—1 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図

### 1. 実験方法

一定の温度において一定組成の CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> 混合ガスと化学量論的組成の Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を反応させるとき、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は還元されて平衡に達する。そ

のときの重量変化は試料中の酸素の減少量に等しいから平衡組成は次式で与えられる。

$$\frac{N_O}{N_{Fe}} = \frac{55.85 (M_H \times \% W_O - \Delta W)}{M_H \times \% W_{Fe} \times 16} \quad (1)$$

ここで、 $M_H$ ：Hematite 試料重量(g)

$\% W_O$ ,  $\% W_{Fe}$ ：Hematite 中の O および Fe の重量%

$\Delta W$ ：試料の重量変化(g)

ただし、試料中の Fe は蒸発により損失しないものとする。 $CO_2-H_2$  混合ガスの混合比を変化させてその都度試料を平衡させ、出発試料に対する重量減少量を測定し、(1)式によって試料組成を計算する。 $CO_2/H_2$  混合比と温度から第 1 章(8)式を用いて平衡酸素分圧を求め、酸素分圧に対して組成をプロットすると等温還元平衡曲線が求められる。

本実験における Hematite 試料は蓚酸鉄の熱分解により調製し、McBain 型熱天秤に吊される 1 回の Hematite 試料は 200 mg であり、熱天秤の感度は 0.02 mg である。

図 15 に 866℃における等温還元平衡曲線の一例を示した。Hematite 試料を 866℃に保持した熱天秤内で、まず 100%  $CO_2$  ガスを流動させて平衡に至らしめると、試料は図 15 の a 点に当る Magnetite 相領域に入る。ab なる部分は Magnetite 相領域に相当するが、この温度では Magnetite の非化学量論的組成幅は殆ど無視できるほど小さいことを示している。次に bc の酸素分圧軸に対して垂直な部分は、自由度が 1 の気相 - Magnetite - Wustite 共存領域である。この部分の酸素分圧は一定値を示すのであるが、丁度その値になるように  $CO_2/H_2$  混合比を調節することは技術的に不可能である。そこで Magnetite 相内の Wustite 相に最も近い測定点と、Wustite 相内の Magnetite 相に最も近い測定点との中間の酸素分圧値をこの温度における Magnetite - Wustite 平衡酸素分圧とみなしている。したがって上記の 2 つの測定点が接

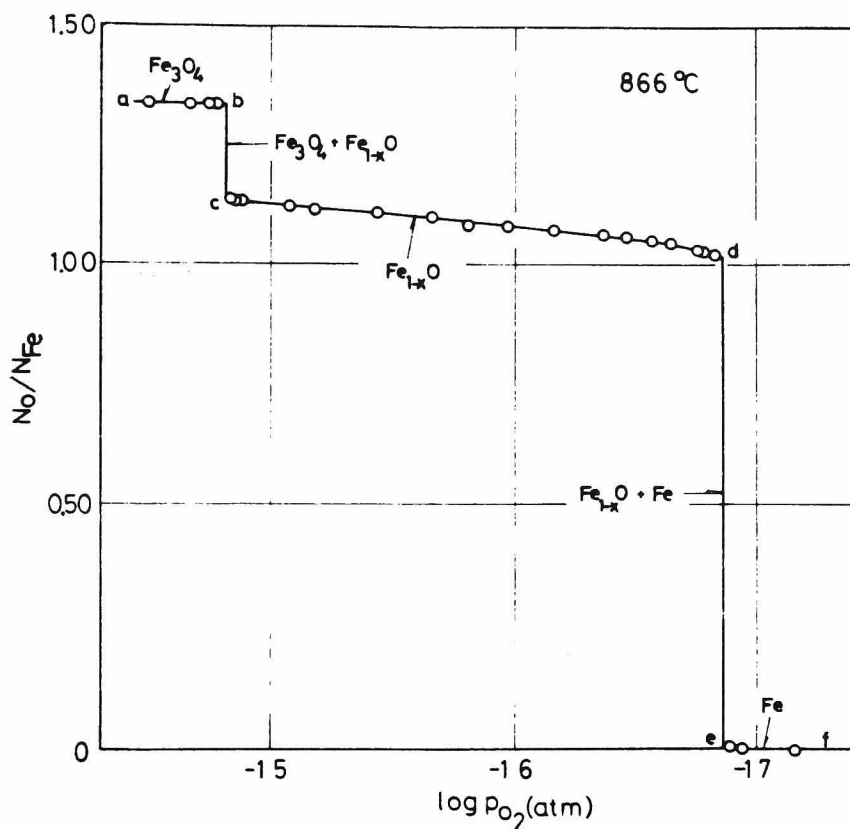


図 15 866 °Cにおける Fe-O 系の等温還元平衡曲線

近しているほど 2 固相共存の平衡酸素分圧を決定する精度は良くなる。そこで本実験ではこの限界酸素分圧近傍における測定を多数行った。また b および c 点はそれぞれ Magnetite および Wustite 安定限界の組成を表わしている。

次に cd なる部分は自由度 2 の Wustite 均一領域に対応しており、酸素分圧の関数として組成が変化している。de なる垂直部分は Wustite と酸素で飽和された Fe が平衡する領域で自由度は 1 であって、この垂直部分から Wustite - Fe 平衡酸素分圧ならびに Wustite の Fe 安定限界の組成が判明する。ef なる

部分は Fe-O 合金相であり，この温度における Fe 中の酸素の溶解度は，本実験に使用した熱天秤の感度に比べてはるかに小さいので酸素分圧に対する組成の変化はみることができない。

本実験では  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  混合比を主として還元方向に変化させているが，各相の安定限界の近傍においては酸化，還元を繰り返すことによって測定点を多くとるように配慮した。

以上のごとく，一つの温度に対して 1 回の熱天秤測定のみにより各相の安定限界ならびに安定領域内の平衡酸素分圧，多相平衡の酸素分圧を明らかにすることができるので，ガス平衡—熱天秤測定法は酸素分圧—温度—濃度状態図作成のために極めて能率がよいのが特徴である。

## 2. 実験結果

Fe-O 2 元系の等温還元平衡曲線から求めた Wustite の安定限界を図 16 に示した。2 つの曲線の内側が Wustite 相の均一領域であり，左側の曲線は Fe 側の，右側の曲線は Magnetite 側の安定限界である。Wustite 相安定限界を求める研究は過去に数多く行われており，図 16 にはこれらの報告から引用した安定限界を併せて示した。図から明らかなごとく，従来の報告および本研究結果は必ずしも良好な一致が認められない。しかしながら共通した傾向として Fe 側の相境界は温度の影響が  $800^\circ\text{C}$  以上ではほとんど認められないのに対して，Magnetite 側の相境界は温度に強く依存する。また Wustite 相安定領域は約  $550^\circ\text{C}$  以上にあり，温度が高くなるとともに Magnetite 相側へ広がる。さらに Wustite 相は化学量論的組成  $\text{FeO}$  よりも酸素過剰の領域に存在し， $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と記して  $x$  を正の変数とみなすのが妥当である。

現在の冶金学分野においては Darken & Gurry<sup>(9)</sup> の Wustite 安定限界が広く採用されている。本研究結果はそれとはほぼ一致した傾向を示しているが Fe 側の低温領域と Magnetite 側の中間温度領域で両者の間に差が認められる。Offroy<sup>(24)</sup>，Marion<sup>(28)</sup> による Wustite の安定領域は，温度が高くなるとともに

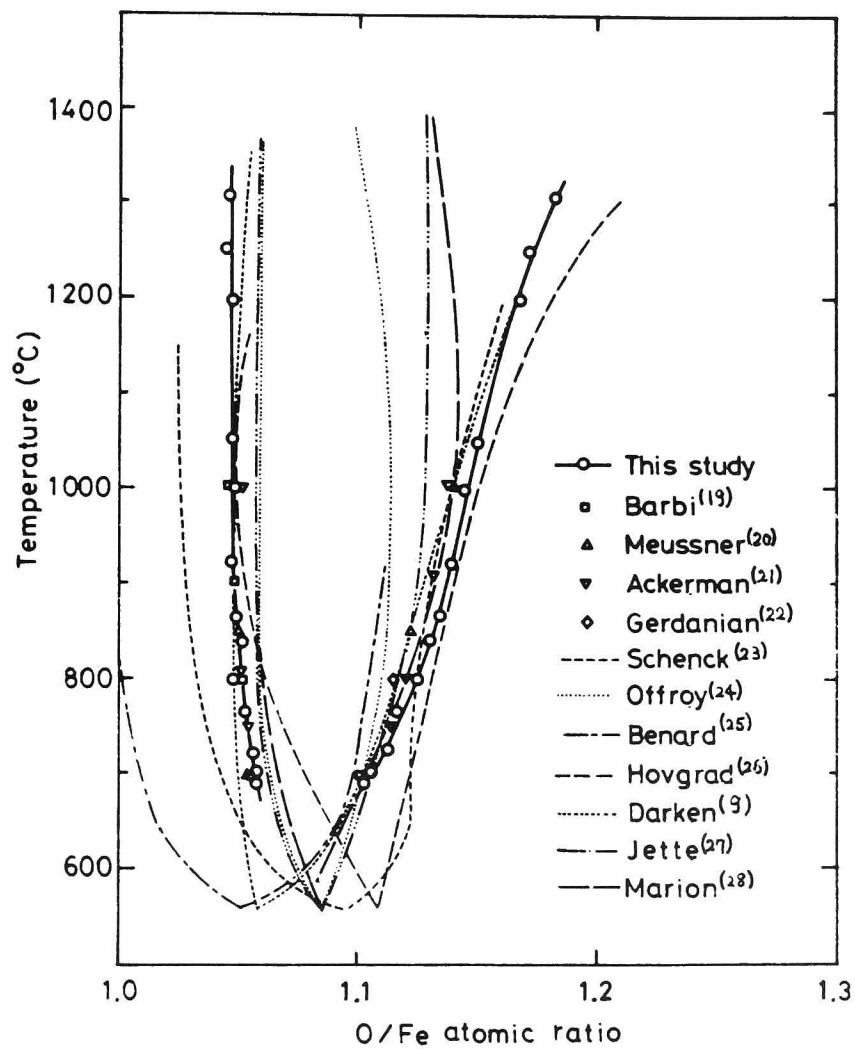


図 16 Wustite 相の安定限界

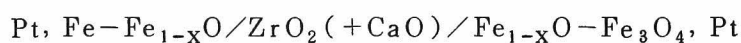
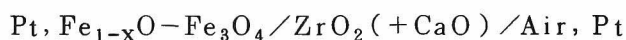


狭くなるという特異な傾向を示している。また Benard<sup>(25)</sup> の Fe 側の相境界は化学量論的組成 FeO に到達しており, Schenck<sup>(23)</sup> の Magnetite 側安定限界は低温部で不規則な挙動を示している。

以上のごとく Wustite 相の安定領域は広く, その領域内部において熱力学的性質および構造欠陥が微妙に変化することが予測される。

図 17 に Wustite 相の安定限界上, すなわち Fe-Fe<sub>1-x</sub>O, および Fe<sub>1-x</sub>O-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡の平衡酸素分圧の温度に対する変化を示した。図には従来の測定結果も併せ記入して比較した。図から明らかなように, 温度が高くなるにしたがって Wustite の安定酸素分圧の範囲が大きくなっており, 安定領域の広がりに対応している。

Rizzo<sup>(29)</sup> はジルコニア固体電解質を用いて,



なる電池を構成し, Wustite 相境界における温度と酸素分圧の関係を求めており, その結果は図 17 で実線により示してある。この固体電解質起電力法による結果と Chaudron<sup>(8)</sup>, Darken & Gurry<sup>(9)</sup> および Vallet<sup>(11)</sup> による CO-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ガス平衡法による結果とを比較するためには, 混合ガスが高温で示す平衡酸素分圧を計算する必要がある。CO-CO<sub>2</sub> 系に対しては第 1 章 7 式を用い, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系に対しては Richardson<sup>(3)</sup> が与えた H<sub>2</sub>O(g) の標準生成自由エネルギー

$$\Delta G^\circ = -59000 + 13.4 T \quad \text{cal}$$

を用いて計算した。図 17 より明らかなごとく, ガス平衡法による結果と起電力法の結果はよく一致しており, 本研究の CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> ガス平衡による値は Fe-Fe<sub>1-x</sub>O 平衡に対してはほぼ前者の値と一致しているが, Fe<sub>1-x</sub>O-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡に対しては 750 ~ 950 °C の温度範囲での一致は必ずしも良好とはいえない。

Fe-Fe<sub>1-x</sub>O 平衡は現在, 固体電解質起電力法における標準極として広く利

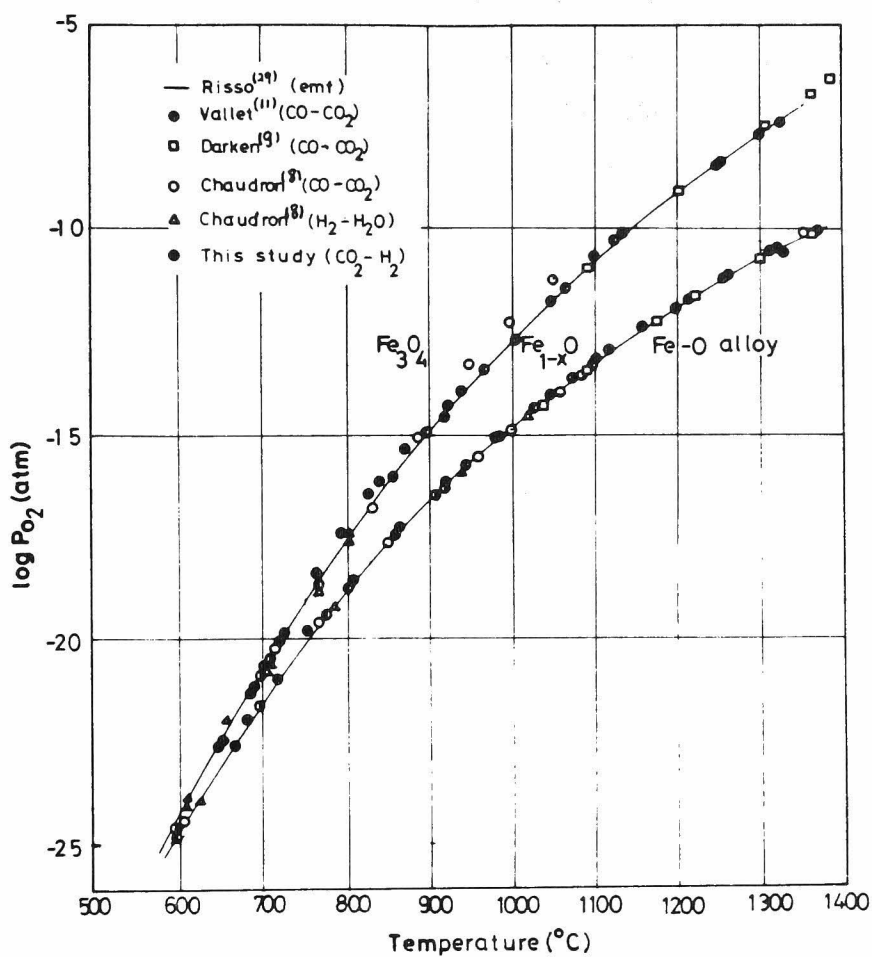


図 17 Wustite 相の安定限界上における平衡酸素分圧と温度の関係

用されており，この意味で Rizzo<sup>(29)</sup> による  $\text{Fe}-\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  平衡酸素分圧値は信頼すべき数値であるといえる。

図 18 は  $\text{Fe}-\text{O}$  2 元系の等温還元平衡曲線から求めた Wustite 相における平衡酸素分圧と Wustite の化学量論的組成からのずれ，すなわち  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の  $x$  との関係である。図 18 の構成は Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図の酸素分圧—濃度座標への射影図に等温線を記入したものになっている。

図 18 から明らかなごとく，Fe 欠陥濃度の酸素分圧依存性は Wustite 安定領域内の Magnetite 相に近い部分で大きく，Fe 側に近い領域で小さくなっている。また低温領域で小さくなっている。また低温領域の等温還元平衡曲線と高温領域におけるそれを比較すると，温度が高くなるにしたがって Fe 欠陥濃度の酸素分圧依存性は大きくなる傾向にある。

図 18 を用いて Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図が作成でき，射影図で示したのが図 19，20，21 である。

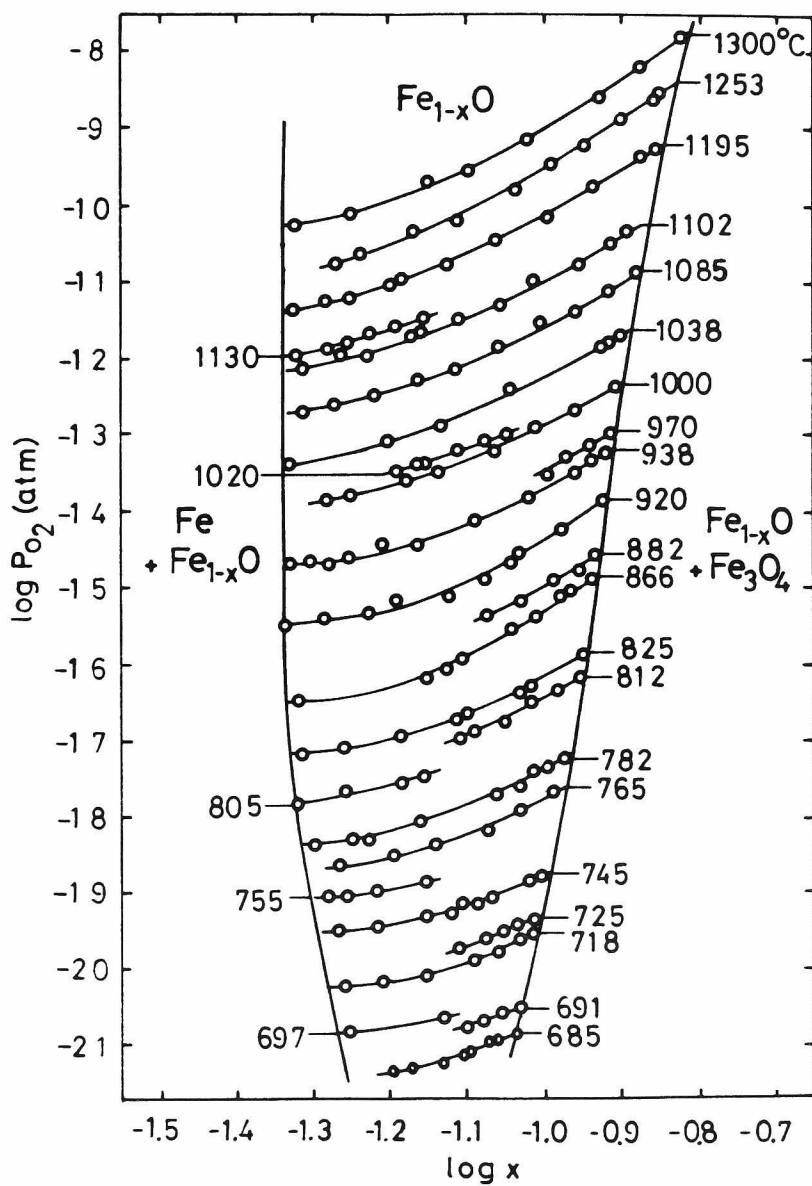


図 18 Wustite 相における平衡酸素分圧と Fe 欠陥濃度 ( $Fe_{1-x}O$  の  $x$ ) の関係

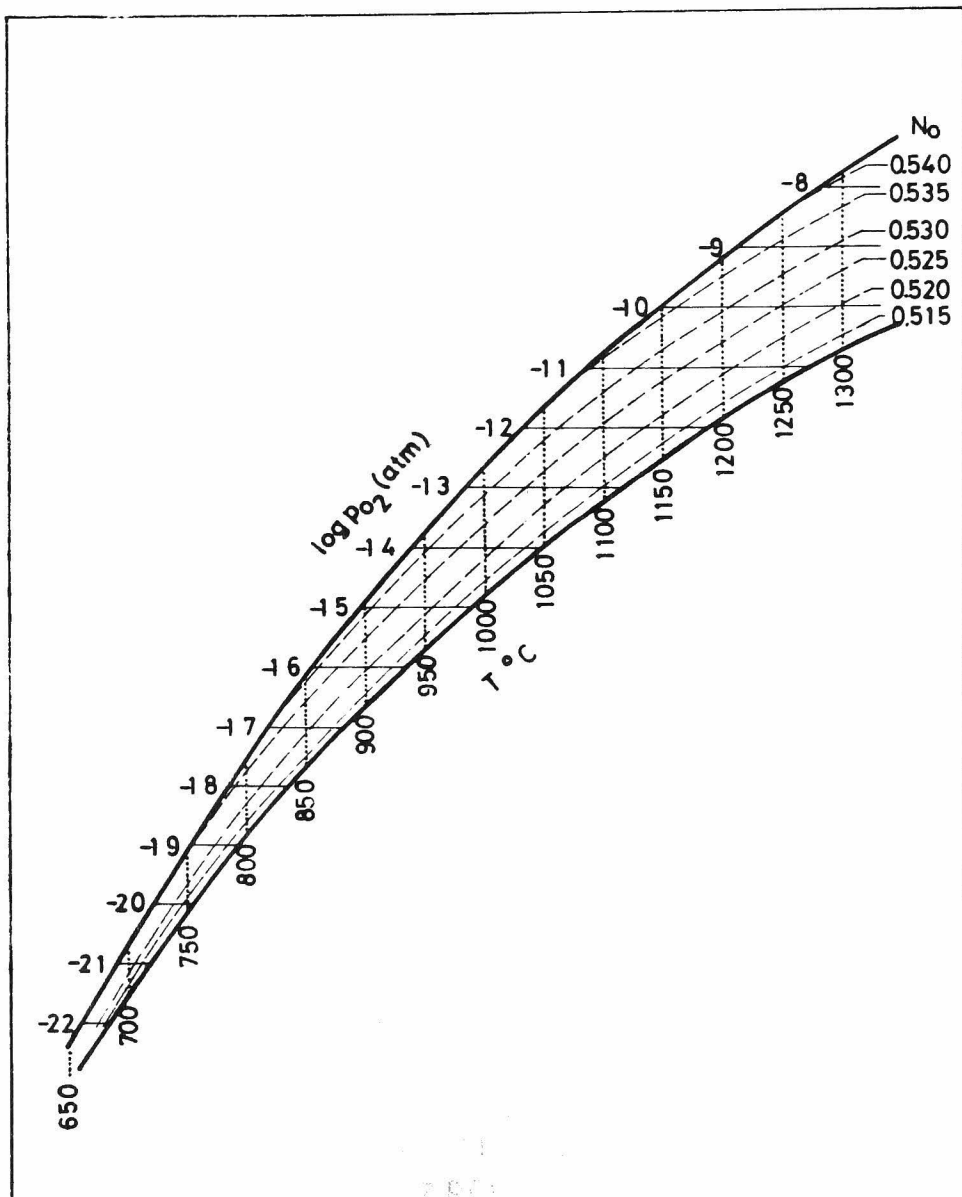


図 19 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図の  
酸素分圧—温度座標への射影図

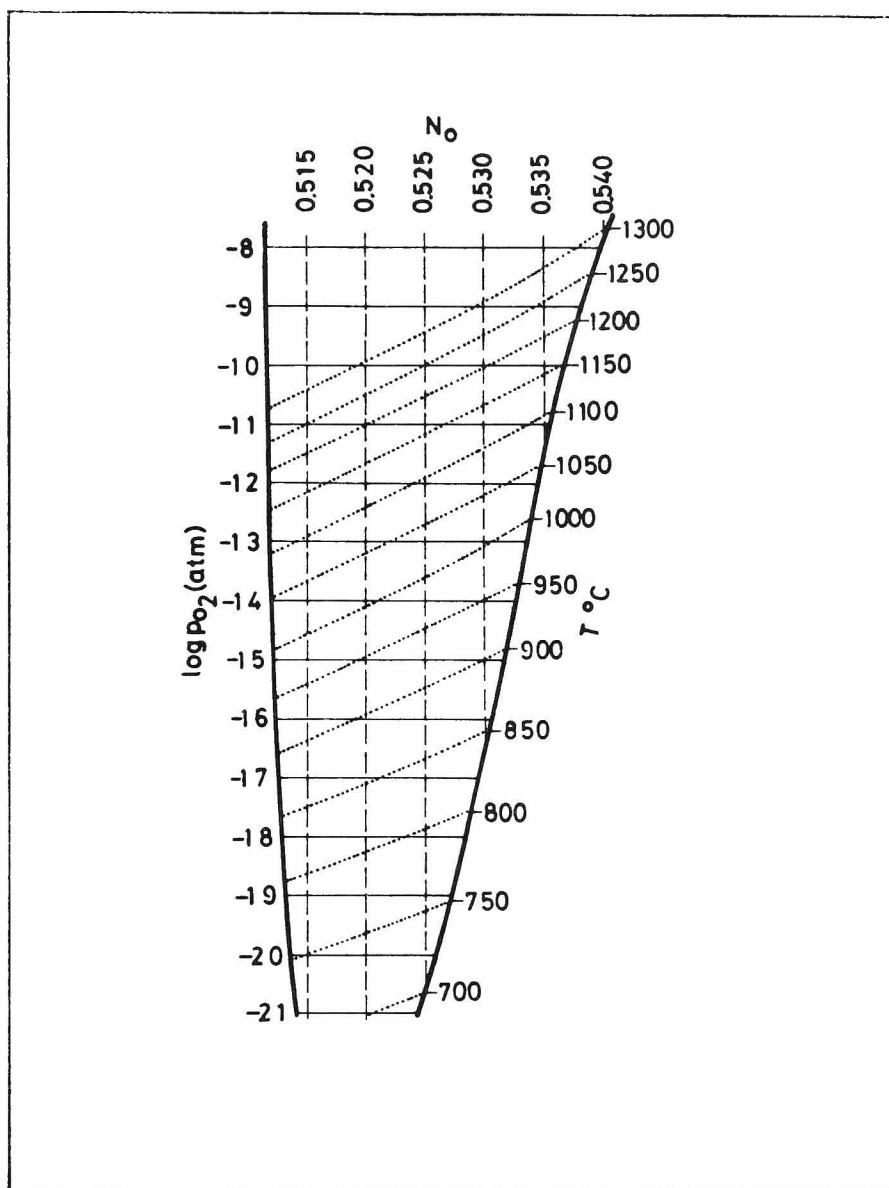


図 20 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図の  
酸素分圧—濃度座標への射影図

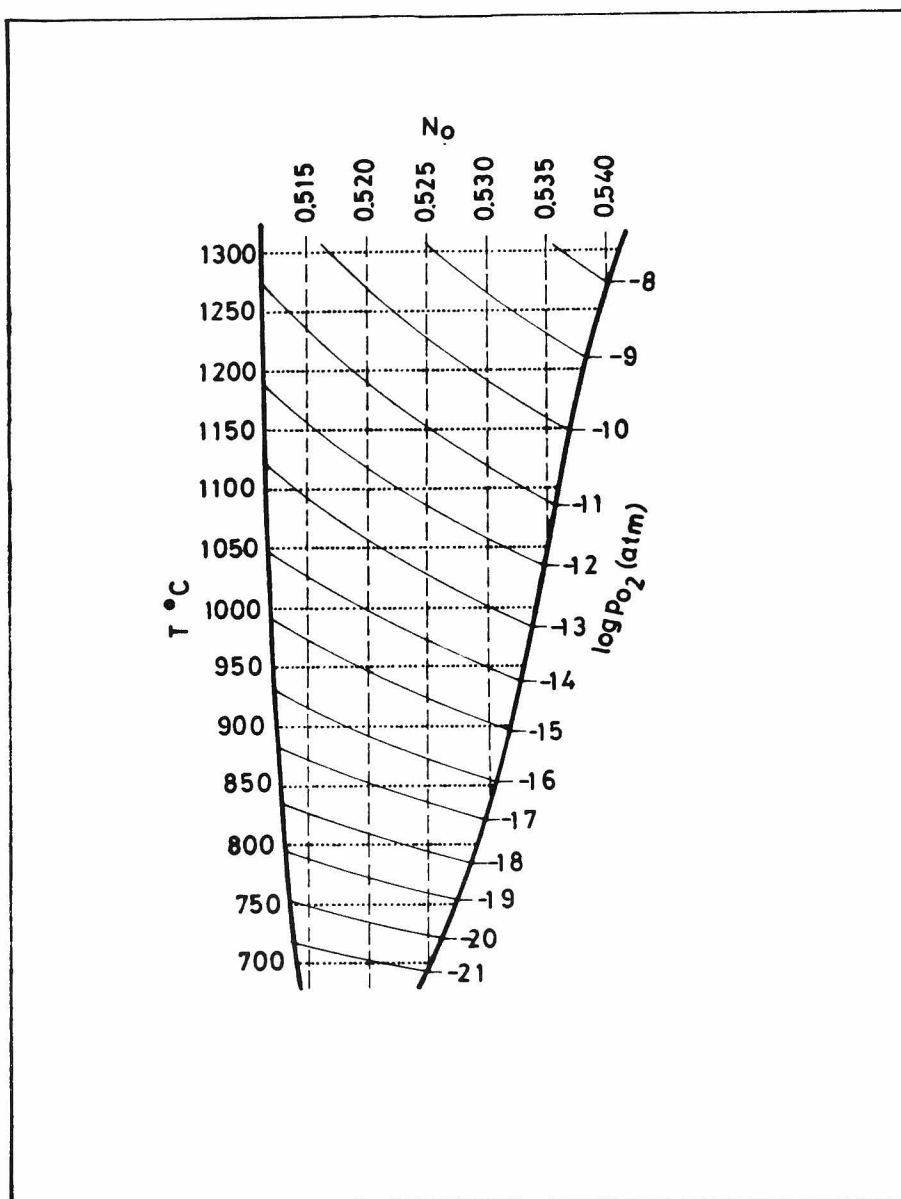


図 21 Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図の  
温度—濃度座標への射影図

## 2-2 Wustite 相の熱力学的性質

非化学量論的酸化物である Wustite の熱力学的性質を明らかにするためには、構成成分の熱力学的部分モル量が基本的に必要な数値である。イオン性酸化物であり、かつ複雑な構造欠陥を平衡論的に内蔵する Wustite の構成成分として、正、負イオン、過剰電子、電子空孔などを取り挙げ、それぞれの熱力学的諸量を求めることは極めて困難である。その理由は Wustite 相の安定領域内における上記の各構成成分の濃度および化学ポテンシャルを温度の関数として測定する実験手法が現在存在しないためである。しかし一方、Fe および O という元素を Wustite の構成成分として取り挙げても熱力学の原理上において正しい。Wustite を Fe と O の 2 元系固溶体とみなすことにより、合金系に対する熱力学的取扱いの手法をそのままの形で適用できる。本研究ではまず Fe および O の標準状態に関する規約を設け、次に酸素分圧—温度—濃度状態図を用いて酸素の部分モルエントロピー、エンタルピーを求めた。さらに Gibbs-Duhem 式を用いて Fe の活量を計算して Wustite 相の混合の自由エネルギーを決定した。

### 1. Fe および O の標準状態に関する規約

各温度において各元素が熱力学的に安定な状態、すなわち純鉄および純酸素 1 気圧をそれぞれの標準状態と規約する。このときの酸素の活量は

$$a_{\text{O}} = P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2)$$

と置くことができる。

### 2. Wustite 中の酸素の部分モルエントロピーおよびエンタルピー

Wustite を Fe と O の固溶体であるとみなせば、Wustite 中の酸素の化学ポテンシャルは平衡する気相中の酸素の化学ポテンシャルに等しく、Wustite 中



の酸素の部分モルエントロピーおよび部分モルエンタルピーは平衡する気相中の酸素の部分モル自由エネルギーを用いて次式で表わされる。

$$\Delta \bar{S}_O = - \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}_{1/2 O_2}}{\partial T} \right) \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_O = \frac{\partial (\Delta \bar{G}_{1/2 O_2} / T)}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

そこで Wustite 相の酸素分圧—温度—濃度状態図を用いて(3)(4)式にしたがい、各組成の Wustite の酸素部分モルエントロピーおよびエンタルピーを求めた。その結果を図 22, 23 に示す。図から明らかなように、酸素の部分モルエントロピーは Wustite 中の酸素濃度の増加とともに減少する傾向にある。部分モルエンタルピーは Wustite 相内ではほぼ一定値を示しているが、中間組成で最少値の存在が僅かに認められる。

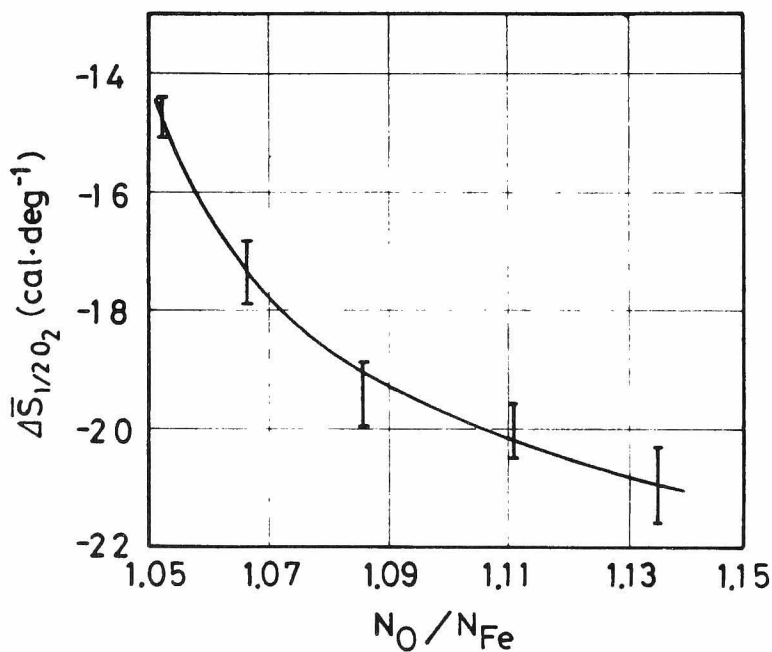


図 22 Wustite 相中の酸素の部分モルエントロピーと組成の関係

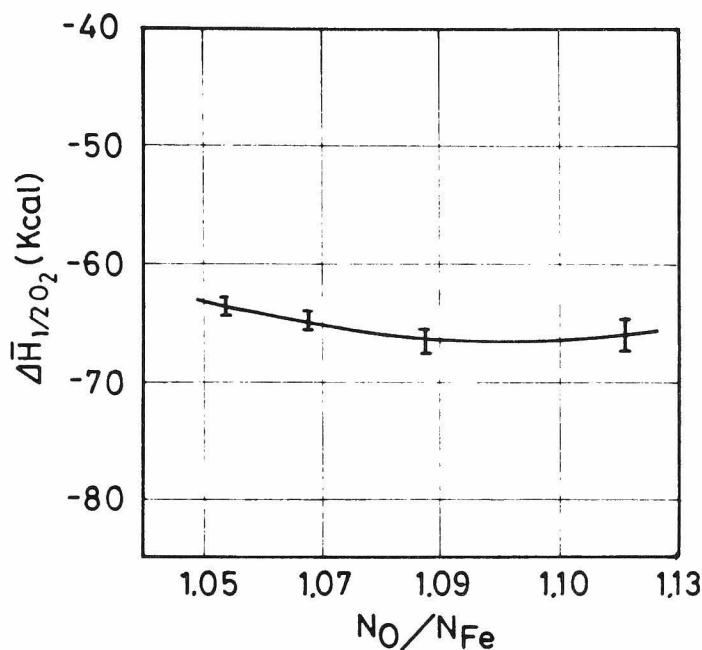


図 23 Wustite 相中の酸素の部分モルエンタルピーと組成の関係

### 3. Wustite 相領域における混合自由エネルギー

Wustite は Fe イオン欠乏型の非化学量論的組成幅の大きな酸化物であるので、Wustite の生成自由エネルギーは組成の関数として変化する。例えば Fe と平衡する Wustite は  $1000^{\circ}\text{C}$  で  $\text{Fe}_{0.953}\text{O}$  であるが、Fe と平衡する Wustite を Wustite の標準状態と指定するならば、Fe-Wustite 平衡の平衡酸素分圧値を用い、 $a_{\text{Fe}}=1$ 、 $a_{\text{Fe}_{0.953}\text{O}}=1$  と置いて標準生成自由エネルギーが求められる。しかし Wustite 安定領域内部の特定の組成の Wustite を標準状態であると指定することもできるので、Wustite 組成の関数として生成自由エネルギーを求めておく必要がある。

Wustite を Fe と O の固溶体であるとみなすならば、その生成自由エネルギー

—は Fe と O の混合自由エネルギーを意味する。混合自由エネルギーは

$$\Delta G^M = RT (N_{Fe} \ln a_{Fe} + N_O \ln a_O) \quad (5)$$

で与えられるので、一定温度における Fe および O の Wustite 相内でのモル分率と活量の関係が必要である。

酸素の活量は(2)式の関係式で与えられるので Wustite 相の等温還元平衡曲線から求められる。一方、 $N_{Fe}$  と  $N_O$  の関係は 2 元系の Gibbs-Duhem 式の積分、

$$\ln a_{Fe} = - \int_{N_O=0}^{N_O=N_O} \frac{N_O}{1-N_O} d \ln a_O \quad (6)$$

により決定することができる。

図 24 は図 18 の 1000 °C における等温還元平衡曲線を用い、(5)、(6)式にしたがって計算した Wustite 相領域における Fe と O の混合自由エネルギーである。図から明らかなように、Wustite の混合自由エネルギーは酸素濃度の増加とともに減少し、Fe 側と  $Fe_3O_4$  側の安定限界上の混合自由エネルギーは約 1 Kcal の差が認められる。

(5)、(6)式から非化学量論的組成幅が小さければ小さいほど、酸化物相安定領域内の混合自由エネルギーの変化は僅かである。したがって化学量論的酸化物の標準生成自由エネルギーは、金属—金属酸化物平衡から求めても差支えないといえる。

図 24 の混合自由エネルギー曲線を化学量論的 FeO 組成、すなわち  $N_O=0.5$  まで延長すれば化学量論的 FeO の混合の自由エネルギーは約  $-21 \text{ Kcal}/\frac{1}{2}\text{mol}$  と求められる。したがって FeO の標準生成自由エネルギーは 1000 °C で約  $-42 \text{ Kcal/mol}$  になる。

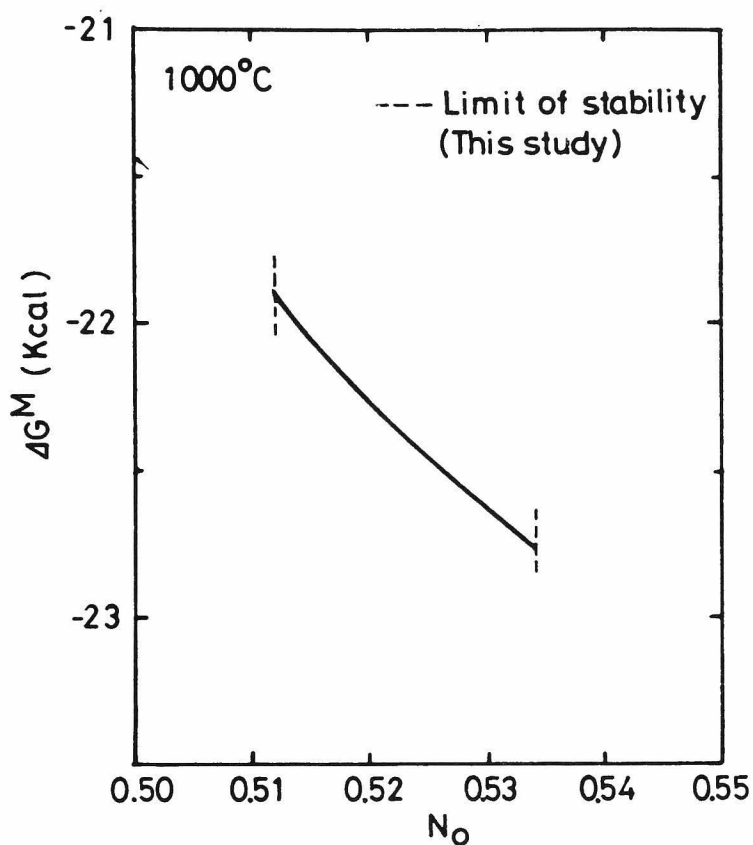


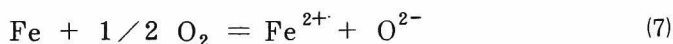
図 24 Wustite 相領域の 1000°C における Fe と O の混合自由エネルギー

### 2-3 Wustite 相構造欠陥の熱力学的考察

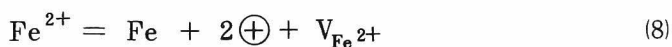
高温で酸素分圧制御下にある Wustite の構造欠陥を熱力学的に解析するためには、欠陥の種類とそれぞれの濃度および化学ポテンシャルの対応関係を明らかにしなければならない。ところがそれに対処しうる実験手法としては、ガス平衡—導電率測定、ガス平衡—熱起電力測定およびガス平衡—熱天秤測定などの限られた方法しか可能でなく、またこれらの方法も構造欠陥の個々の種類をとらえるものではない。本研究ではガス平衡—熱天秤測定により得られた

Wustite 相の化学量論性からのずれの酸素分圧依存性に基づき，Wustite 構造欠陥の熱力学的挙動について解釈を試みたものである。

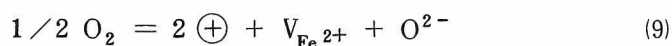
欠陥の存在しない完全な化学量論的 FeO の生成反応は次式で表わされる。



Wustite は平衡状態図の研究から  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と書けること，および高温から急冷された Wustite の結晶学的な研究から，Wustite は高温の平衡状態で Fe イオンの空孔を生成しているものと考えられる。Fe イオン空孔の生成反応は



のように書ける。ここで  $\oplus$  なる記号は電子空孔（正孔）であり， $\text{Fe}^{3+}$  イオンとして存在する。 $V_{\text{Fe}^{2+}}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの空孔を表わす。Wustite の結晶学的な研究によれば， $\text{O}^{2-}$  イオンは最密充填型の結晶格子点に完全に充填され，Fe イオンはその四面体空隙および八面体空隙の位置に存在する。<sup>(30)(31)</sup> (7)，(8)式から Fe イオン空孔生成の平衡反応式として次式が得られる。



(9)式に質量作用の法則を適用し，さらに各化学種の活量が濃度に比例すると仮定するならば

$$K' \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = [\oplus]^2 \cdot [V_{\text{Fe}^{2+}}] \cdot [\text{O}^{2-}] \quad (10)$$

となる。ここで  $K'$  は温度のみの関数であり， $[ \quad ]$  なる記号は濃度を表わす。また，結晶の電気的中性の原理から

$$[\oplus] = 2 [V_{\text{Fe}^{2+}}] \quad (11)$$

が成り立つ。さらに  $\text{O}^{2-}$  イオン濃度は一定であるから，(10)，(11)式を組み合わせ，

定数を新たに  $K'$  と置けば次式が得られる。

$$[V_{Fe^{2+}}] = K' \cdot P_{O_2}^{1/6} \quad (12)$$

(12) 式によればカチオン空孔濃度は平衡酸素分圧の  $1/6$  乗に比例することになる。さらに空孔濃度は  $Fe_{1-x}O$  の  $x$  に等しいから、結局(12)式は次の関係式を与える。

$$\log x \propto \frac{1}{n} \log P_{O_2}, \quad n = 6 \quad (13)$$

(13) 式は欠陥の間に相互作用がなく、それぞれの活量が濃度に比例すると仮定した場合における  $Fe$  イオン空孔濃度の酸素分圧依存性を与える式である。また(13)式は上記の条件下における Wustite 相の等温還元平衡曲線の方程式である。

そこで(13)式を実測値と比較したのが図 25 である。図 25 は従来の報告ならびに本実験結果を纏めて示した  $Fe$  イオン空孔濃度 ( $Fe_{1-x}O$  の  $x$ ) と平衡酸素分圧の関係である。図中の  $n = 6$  なる直線は(13)式による  $\log P_{O_2}$  に対する  $\log x$  の勾配 6 なる関係式を表わしている。図から明らかなごとく、 $\log x$  の  $\log P_{O_2}$  依存性は実測によれば直線とはならず曲線である。しかし高酸素濃度領域、すなわち Magnetite 相に近い領域において  $900^\circ C$  以上の温度で  $n = 6$  なる値線にはほぼ一致する。しかし全体としては  $\log x$  と  $\log P_{O_2}$  の関係は各温度に対して一つの曲線をもって示され、 $Fe$  側の相境界に近づくにしたがって上記の直線関係からはずれてくる傾向にあり、活量と濃度の比例関係は成立しないことを示唆している。

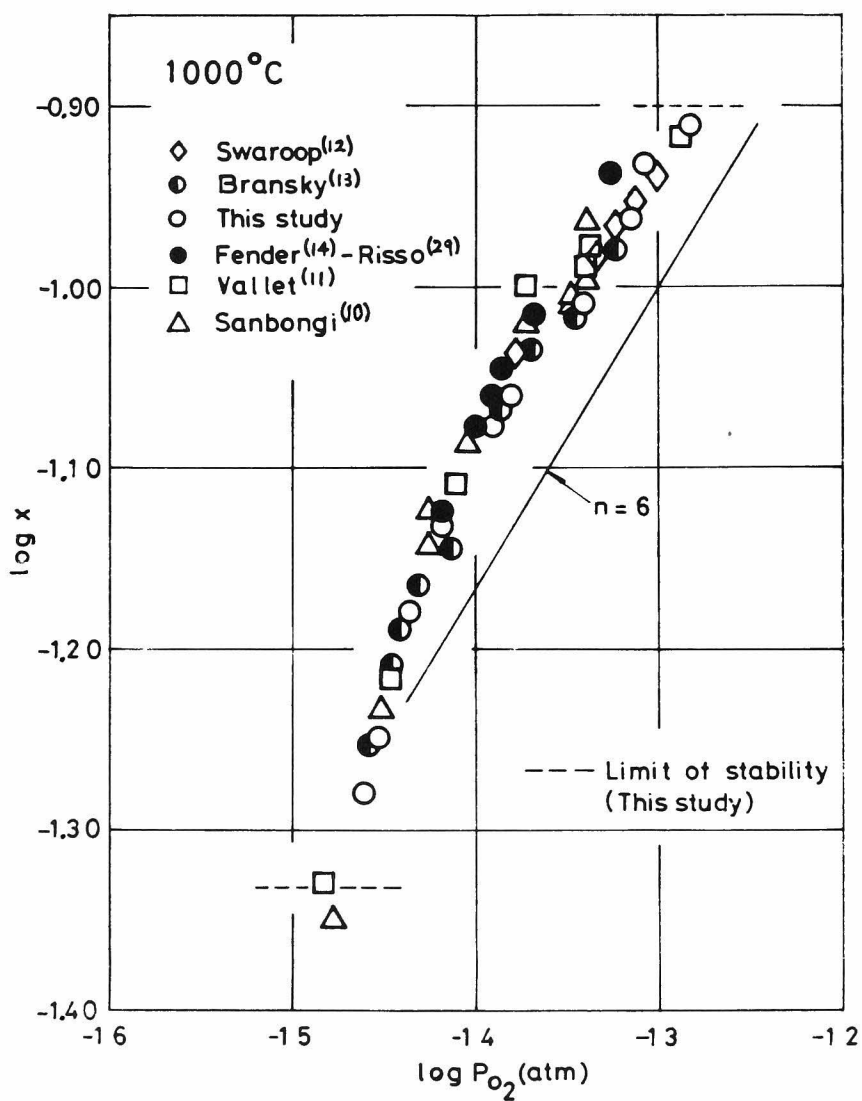


図 25 1000°CにおけるWustiteのFeイオン空孔濃度  
濃度 ( $Fe_{1-x}O$  の  $x$  ) の平衡酸素分圧依存性

以上に示した通り，2 価の Fe イオンの生成反応に関する (13) 式は正確には成立しないのであるが，900 °C 以上における Magnetite 側の Wustite 領域においてはかなりよい近似で成立する。

Fe イオン空孔の生成反応式である (9) 式のエンタルピー変化， $\Delta H_v$  は，この反応の平衡定数と次式で関係づけられる。

$$\frac{d \ln K'}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (14)$$

$\Delta H_v$  が温度に依存しないという条件で (14) 式を積分すれば

$$\log K' = -\Delta H_v / 2.303 RT + \log K_0 \quad (15)$$

となる。ここで  $K_0$  は定数である。そこで図 18 の測定結果を用いて (12) 式から  $K'$  が温度の関数として求められ，さらに (15) 式を用いて  $\Delta H_v$  は  $\log K'$  vs.  $1/T$  プロットの勾配から決定することができる。

計算の結果は  $\Delta H_v = -58 \pm 5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  で，Wustite における 2 価の Fe イオン空孔の生成エンタルピーは負である。ところが一方，図 26 に示したように，CoO，BaO，SrO， $Y_2O_3$ ，NiO など 2 価の金属イオン空孔の生成エンタルピーはすべて正の値であると報告されている。<sup>(32)</sup>



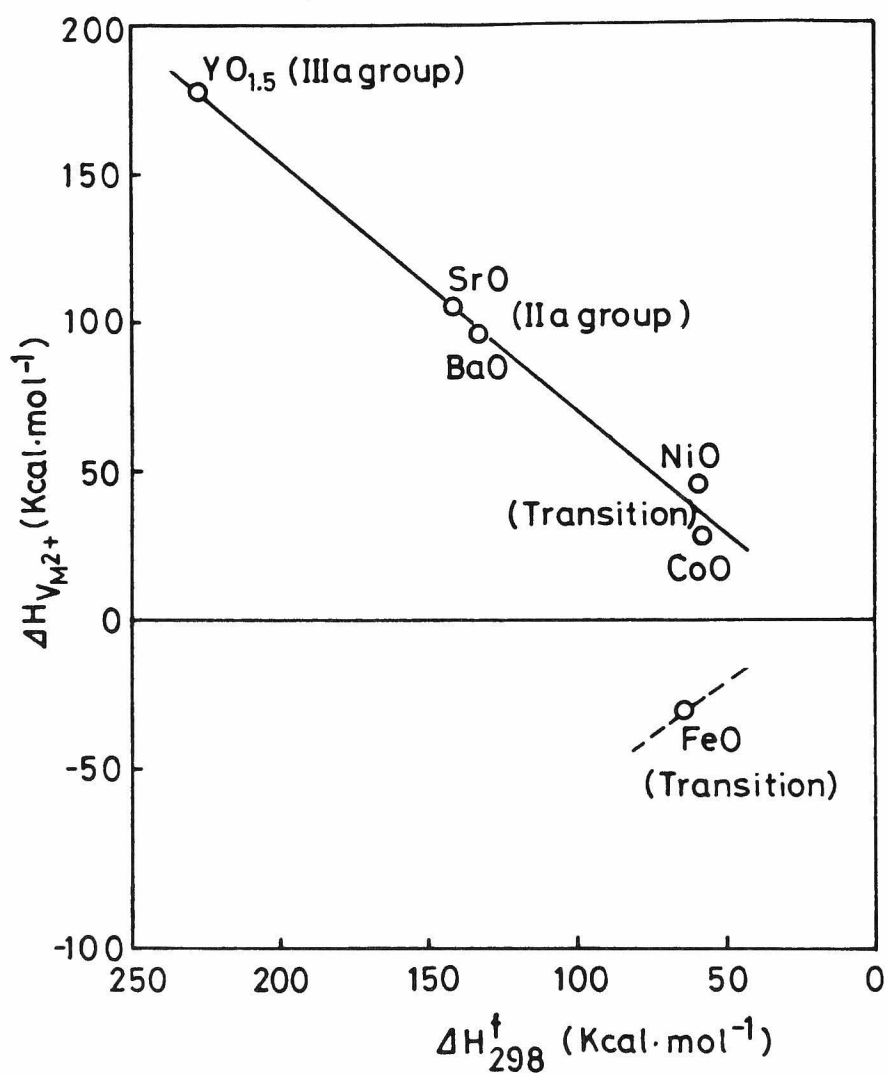


図 26 2 価の金属イオン空孔の生成エンタルピーと  
酸化物の生成エンタルピーの関係

### 第 3 章 Fe—Ni—O 系の酸素分圧—温度—濃度 状態図ならびに熱力学的性質

珪ニッケル鉱のニッケル品位の低下，あるいは低ニッケル品位ラテライト鉱の活用に対処する手段として，原鉱の予備還元，ゼグリゲーション法など固相還元プロセスが注目されてきた。含ニッケル鉱は高濃度の鉄分を含有し，脈石類を除いた Fe—Ni—O 系の還元挙動がフェロニッケル中の Ni の濃縮化に重要な役割を果すことは広く知られている。

酸素との化学的親和力からいえば，ニッケルは鉄よりも弱く，還元が容易であるが，原鉱の固溶体から還元されるとき，Ni は Fe と合金化して濃縮化に限界の存在することが経験的に認識されてきた。この問題の基礎は Fe—Ni—O 系の熱力学的性質にあり，したがって Fe—Ni—O 系のほぼ全域にわたる酸素分圧—温度—濃度状態図は，この方面の技術的改善への指針を与える基礎的資料としてきわめて重要であると考えられる。

Fe—Ni—O 系に関する固相温度領域における研究は，従来主としてニッケルフェライト ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) に集中されており，その生成反応に関するものが多い。この複合酸化物の安定領域は高い酸素分圧の範囲であり，さらに還元性雰囲気下，すなわち低酸素分圧での Fe—Ni—O 系の平衡論的挙動は現在まで十分明らかにされていなかった。

本研究では主として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  系のスピネル相より低い酸素分圧領域における相平衡関係を，酸素分圧—温度—濃度状態図の観点から求めるとともに，その領域の熱力学的性質を考察した。

さらに Fe—Ni 合金系の熱力学的性質は，還元による析出合金として還元挙動そのものに大きな影響を与えるのみならず，合金の再処理の際の基礎データとしての意義が大きいので検討を加えた。

### 3-1 Fe-Ni-O系の酸素分圧-温度-濃度状態図

Fe-Ni-O 3元系の平衡状態図およびその熱力学的性質に関しては、ニッケルフェライト ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) 組成において Gordeev<sup>(33)</sup>, Braversand<sup>(34)</sup>, Paradino<sup>(35)</sup> などの研究があり、フェライト相における平衡酸素分圧、温度および組成の関係が報告されている。フェライト相よりも低い酸素分圧領域に関しては Braversand<sup>(34)</sup> が Wustite-Spinel-Alloy の平衡組成を 1050℃ で測定しており、Wustite-Alloy 平衡に関しては Oriani<sup>(36)</sup> のガス平衡法による研究および Roeder<sup>(37)</sup> の固体電解質による熱力学的研究がある。最近では 700~1100℃ における Viktorovitch<sup>(38)</sup> あるいは Dalvi<sup>(39)</sup> による平衡組成の X線マイクロアナライザーによる分析結果があるが Fe-Ni-O 系の熱力学的性質は明らかにされていない。

本研究はまず CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス平衡-熱天秤測定法により 757-1050℃ の温度範囲で等温還元平衡曲線を測定し、Fe-Ni-O 系の酸素分圧-温度-濃度状態図を明らかにした。次いで、Wustite 相およびニッケルフェライトが Fe-Ni 合金と平衡することが判明したので、ジルコニア固体電解質起電力法を用いて、この平衡領域の酸素分圧-温度-濃度の関係を詳細に求めた。

#### 1. 実験方法

Fe-Ni-O 系の等温還元平衡実験の出発試料の組成は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系上の平衡相であり Fe/Ni 比を規定するために種々の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 配合比に平衡相を調製した。

NiO は特級硫酸ニッケル試薬を 1 規定蓚酸で蓚酸化物として沈殿させ、ろ過乾燥後酸素気流中で熱分解し、X線により NiO を確認した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は特級蓚酸鉄の熱分解により作成し、この両酸化物を所定のモル比に混合、400 kg/cm<sup>2</sup> で 10 mm φ × 1 mm のタブレットに成形した。これを 1200℃ で空気中約 200 時間焼成し、粉碎、混合したのち上記の手順を繰り返した。試料は X線により

同定したが、試料の組成およびX線回析の結果を表2に示した。表2から明らかなごとく、ニッケルフェライト ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -NiO 2元系上でNiOおよび $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と平衡する。

等温還元平衡曲線は757, 900, 1050℃の3つの温度でCO-CO<sub>2</sub>ガス平衡—熱天秤測定法により行った。

表2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -NiO系試料の組成および平衡相

試料番号	混 合 モ ル 比		X 線 回 折
	NiO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
1	0	1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
2	9	1	NiO + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
3	3	1	NiO + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
4	3	2	NiO + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
5	1	1	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$
6	2	3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
7	1	3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
8	1	9	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

## 2. 実験結果

757, 900, 1050℃におけるFe-Ni-O系の等温還元平衡曲線を図27, 28, 29に示した。還元平衡曲線は一定の酸素分圧で酸素濃度が変化する領域、すなわち自由度が1の気相—3個相共存領域および酸素分圧の関数として酸素濃度が変化する自由度が2の気相—2固相共存領域から成っており、還元平衡状態から急冷した試料のX線回折の結果を参照してSpinel-NiO-Alloy,

Spinel-Alloy, Spinel-Wustite-Alloy, Wustite-Alloy などの多相平衡が確認された。

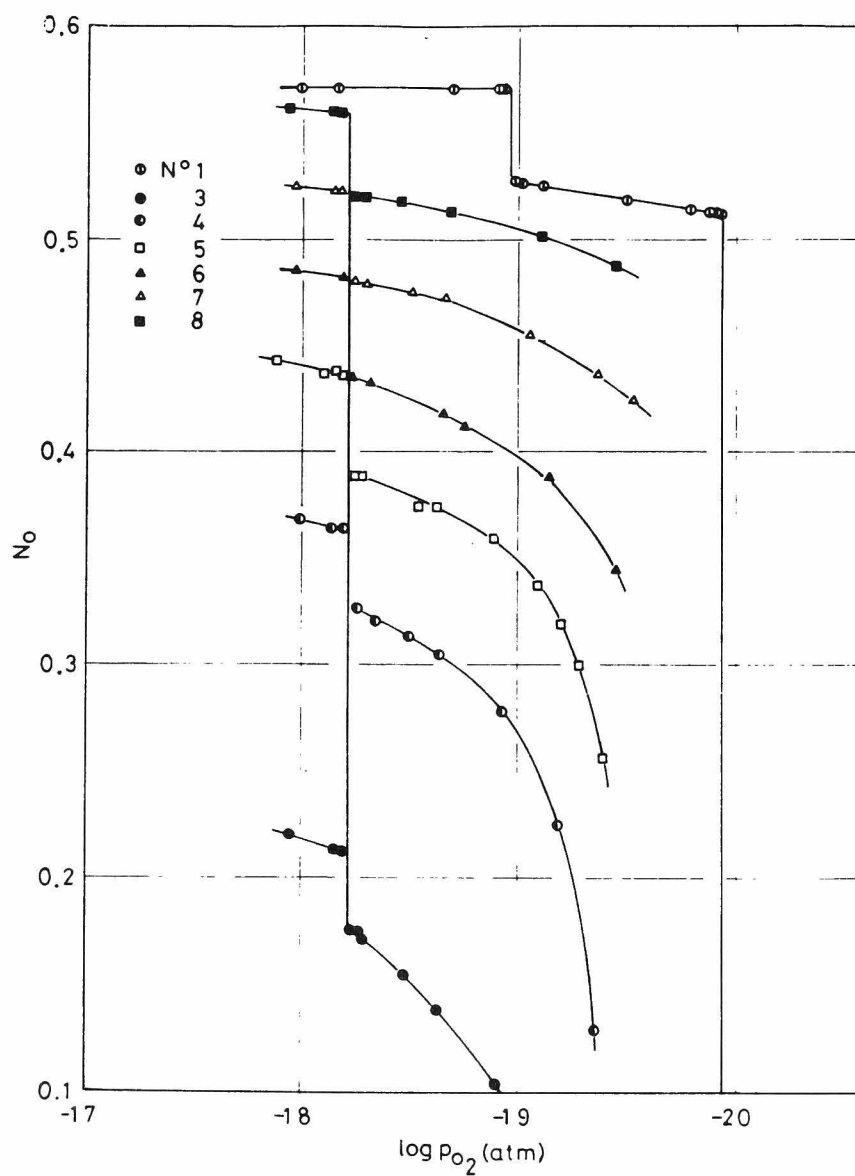


図 27 Fe-Ni-O系の757℃における等温還元平衡曲線

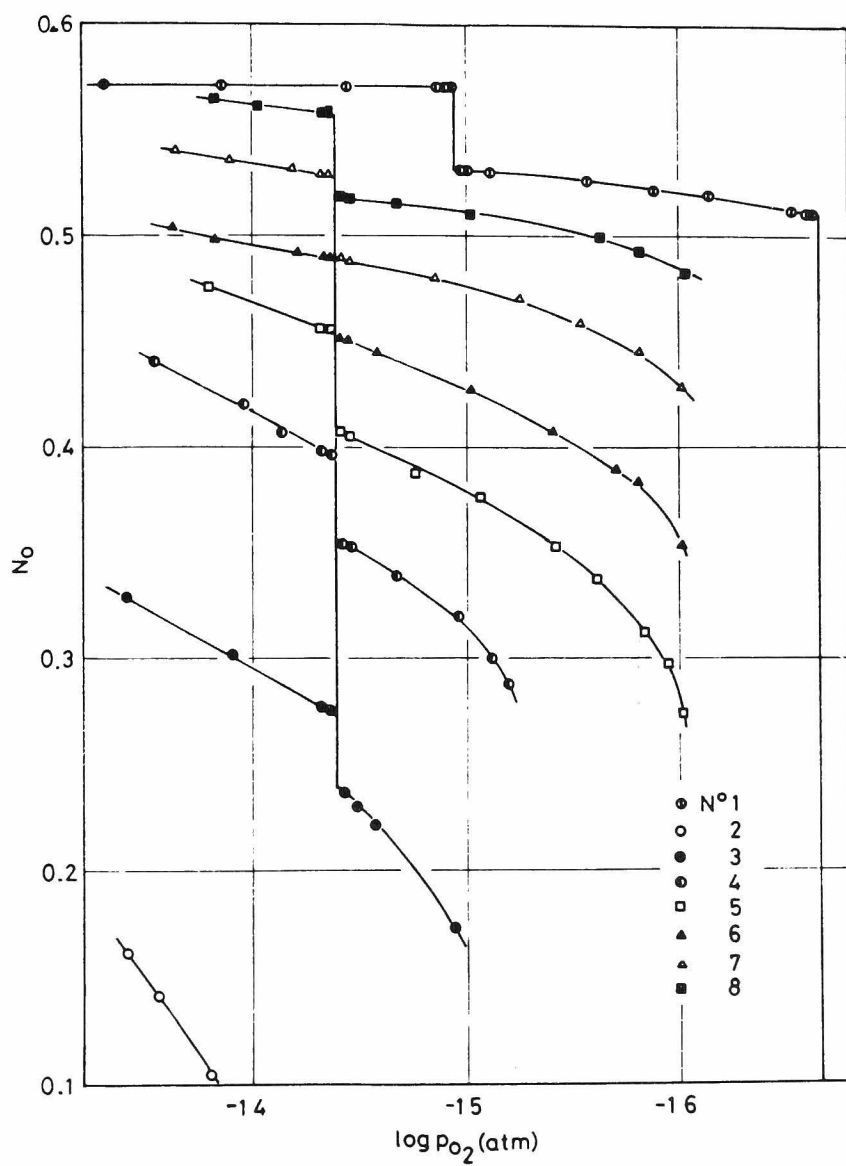


図 28 Fe-Ni-O系の900℃における等温還元  
平衡曲線

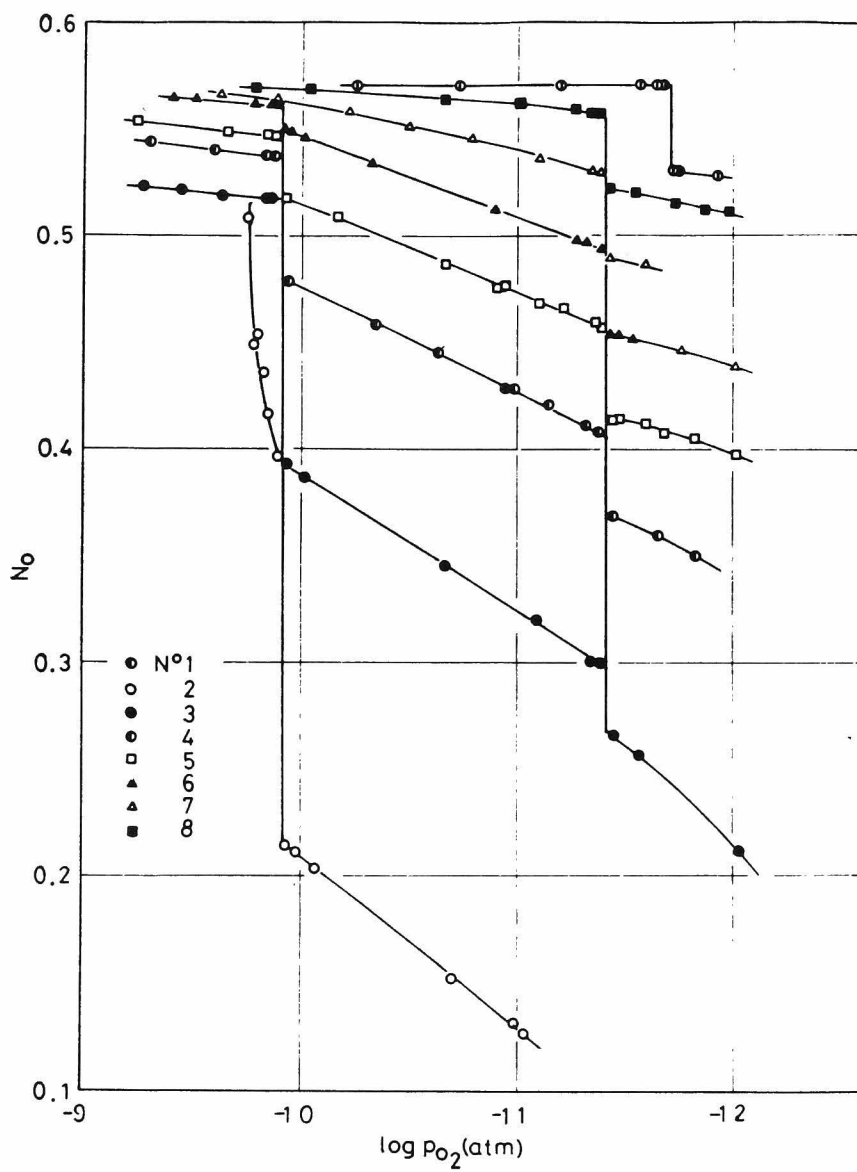


図 29 Fe-Ni-O系の1050 °Cにおける等温還元  
平衡曲線

上記の等温還元平衡曲線およびX線回折の結果を基にして1050℃におけるFe-Ni-O系の等温断面図を作成し図30に示した。FeとNiの酸素との化学的親和力の差から予想されるようにWustiteは広い組成範囲のFe-Ni合金と平衡するが、スピネル相( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ )も高Ni濃度合金と平衡し、その中間にMagnetite-Wustite-Alloy 3固相共存領域が存在する。NiO中のFeの溶解度はかなり大きく、1050℃で13.2mol %である。純NiOの解離酸素分圧は $\log P_{\text{O}_2} = -9.63$ であるがFeが飽和した場合、本実験結果から $\log P_{\text{O}_2} = -9.90$ と小さくなる。

図31にMagnetite-Wustite-Alloy 3固相共存領域におけるFe-Ni合金中のNi濃度と温度との関係を示し、図32にその平衡酸素分圧を示した。この3固相共存領域におけるFe-Ni合金中のNi濃度はフェロニッケル中のニッケルの濃縮に対する平衡論的な限界組成を与えるものとして重要であり、図31から明らかなように温度が高いほどNi濃度は増加する。

図33はFe-Ni-O系に関する酸素分圧—温度—濃度状態図の酸素分圧—FeNi組成面への射影図である。



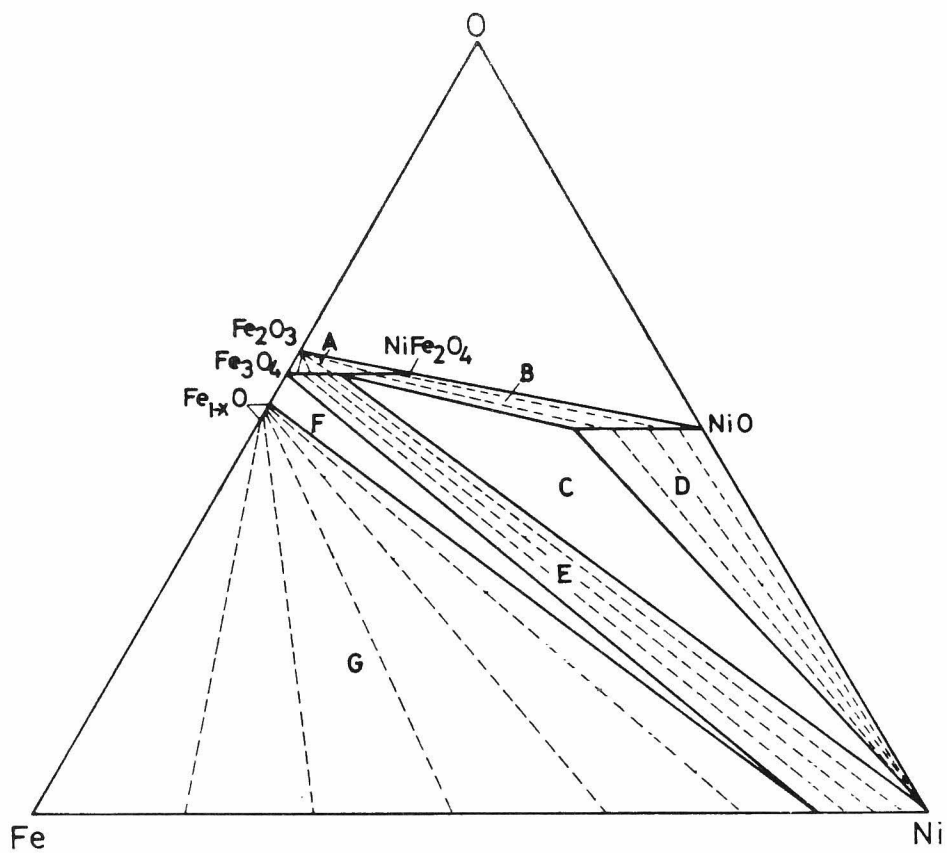


図 30 Fe-Ni-O系の1050℃における等温断面図

- |  |  |
|--|--|
| A : $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$     | E : $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \text{Alloy}$            |
| B : $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \text{NiO}$                | F : $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Alloy}$ |
| C : $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \text{NiO} - \text{Alloy}$ | G : $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Alloy}$                         |
| D : $\text{NiO} - \text{Alloy}$  |  |

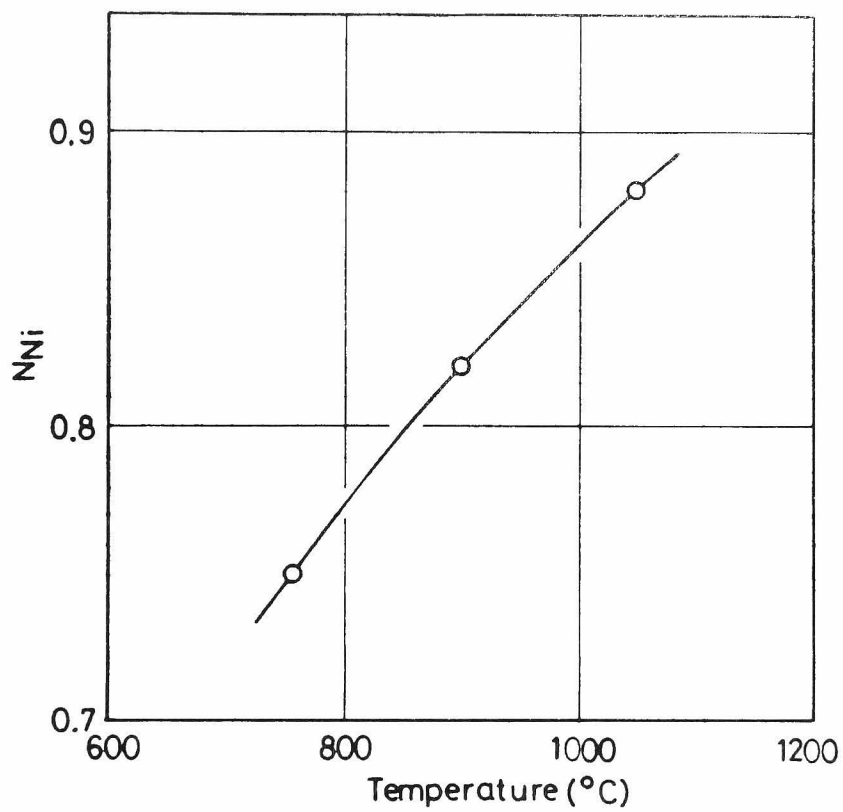


図 3 1 Magnetite-Wustite-Alloy 3 相平衡領域  
における Fe-Ni 合金中の Ni 濃度と温度の関係

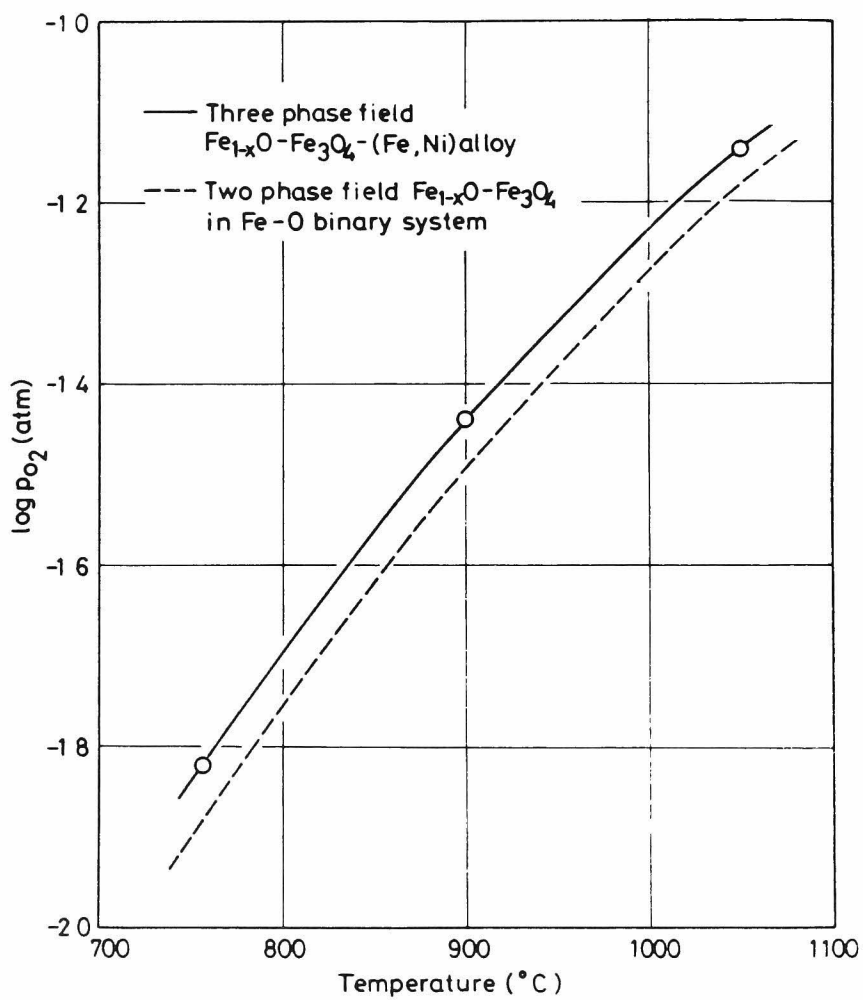


図 3.2 Magnetite-Wustite-Alloy 3 相平衡領域における平衡酸素分圧と温度の関係

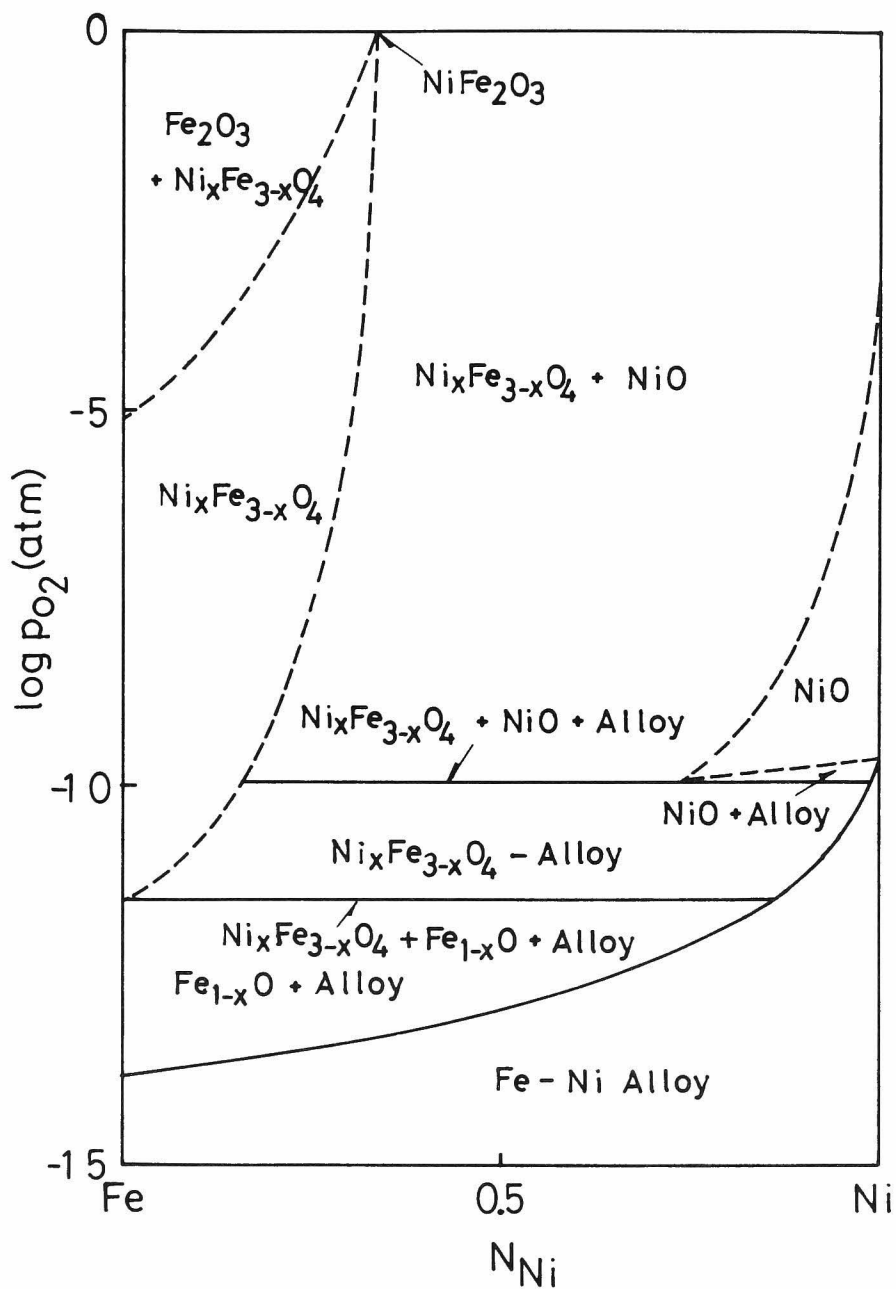


図 33 Fe-Ni-O系酸素分圧—温度—濃度状態図の  
酸素分圧—Fe・Ni組成面への射影図 (1050℃)

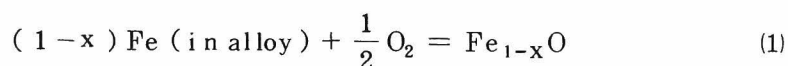
### 3-2 Fe-Ni-O系に関する熱力学的性質

Fe-Ni-O系においてはWustite相が広い組成範囲のFe-Ni合金と平衡し、Fe-Ni合金の高Ni濃度側では $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スピネル相と平衡する。その境界にWustite-Magnetite-Alloyの3固相平衡領域が存在する。このときの合金組成はFeとNiが共存する酸化物の還元の際におけるFe-Ni合金中のNi濃縮の限界濃度として重要であり、またWustite-Alloyの平衡関係は、酸化物中の与えられたFe/Ni比と雰囲気中の酸素分圧に対して得られる合金組成を明らかにする重要な条件である。

そこで本研究ではまずWustite-Alloy 2固相領域の相平衡関係を固体電解質により詳細に求めることを試みた。次いでSpinel-Alloy 平衡領域における等温還元平衡曲線に基いてスピネル( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ )の熱力学的性質を考察した。さらにWustite-Alloy 平衡領域における固体電解質起電力法の測定結果を用いてFe-Ni固溶体の熱力学的性質を明らかにした。

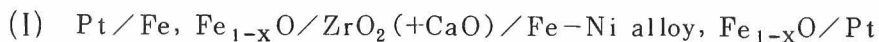
#### 1. 実験方法

図30のFe-Ni-O系の等温断面でWustite相と合金相が平衡する領域は自由度が2で、温度および合金中のFe/Ni比が決まれば平衡酸素分圧は一義的に決まる。その平衡反応は、



と書け、この平衡酸素分圧を固体電解質起電力法により温度の関数として測定することができる。

ジルコニア固体電解質電池の構成は



であり、さらに電池(I)の起電力値は次のように各種電極の組み合わせによる電池を構成し、その起電力測定値と相互に比較検討することができる。

(Ⅱ) Pt/Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Fe, Fe<sub>1-x</sub>O/Pt

(Ⅲ) Pt/Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Fe-Ni alloy, Fe<sub>1-x</sub>O/Pt

(Ⅳ) Pt/Fe-Ni alloy, Fe<sub>1-x</sub>O/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Fe-Ni alloy, Fe<sub>1-x</sub>O/Pt

固体電解質電池に供される Fe-Ni 合金は Wustite との混合電極とするため粉末合金が必要である。Fe-Ni 粉末合金の製造に関しては、鉄、ニッケル蓚酸化物固溶体の水素還元法<sup>(40)</sup>が報告されているが、本研究で以下に述べる酸化物固溶体を水素還元する方法を用いたが、化学的に活性な合金粉末が得られ、Wustite との反応性がよく、電池の起電力を短時間で安定させることが可能であった。還元の出発原料は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 2 元系上の組成であり、還元後に所定の Fe-Ni 合金組成が得られるように Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiO を配合して予備焼成を行ったものである。その手順は、特級硝酸第二鉄と特級硫酸ニッケルを所定のモル比で水に溶解し、水酸化ナトリウムで水酸化物として共沈させ、ろ過、乾燥後空气中で熱分解し、さらに加圧成形して 1000℃ で約 200 時間空气中で加熱した。焼結体は粉碎して 800℃ でまず高い CO<sub>2</sub> 濃度の CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスと平衡させ、以後徐々に H<sub>2</sub> の混合比を増加させてゆき、その都度試料を十分平衡させ、最終的に純水素で還元した。合金組成は化学分析で正確に決定した。

電極に使用する Wustite は Hematite を 900℃ で CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにて還元し、最終的に Wustite 組成で平衡させて作製した。電極用 Ni 粉末は酸化ニッケルを水素還元したものを用いた。

Fe/Fe<sub>1-x</sub>O, Ni/NiO, alloy/Fe<sub>1-x</sub>O の各電極は 2 成分をほぼ等重量に混合し、4 t/cm<sup>2</sup> の圧力で 8 mm φ × 2 mm の円板状に成形したものである。

10 mm φ × 2 mm のジルコニア固体電解質を両試料電極ではさみつけ、さらに両極に白金電極を押し付けて、それぞれの白金電極より白金リード線を取り出してポテンシオメーターに連結した。電池部分は 10<sup>-3</sup> mm Hg の減圧、あるいはアルゴン 1 気圧を封入した状態で起電力測定を行ったが、両方の雰囲気条件が電池の起電力に与える影響の差はほとんど認められなかった。起電力の測定温度は昇温、降温の交互に繰り返し、起電力値の再現性を確認した。

## 2. 実験結果

各電池の温度と起電力の関係を図 34, 35, 36 に示した。図 34 の a, b なる点は Wustite - Spinel - Alloy 3 相が平衡する温度であり, それ以下の温度では Spinel 相と合金相が平衡する。

電池の起電力測定結果に基づき,  $1000^{\circ}\text{C}$  における Wustite - Alloy 平衡領域での Fe - Ni 合金中の Ni 濃度に対して平衡酸素分圧を求めたのが図 37 である。さらに Wustite - Alloy 平衡タイラインを図 38 に示した。

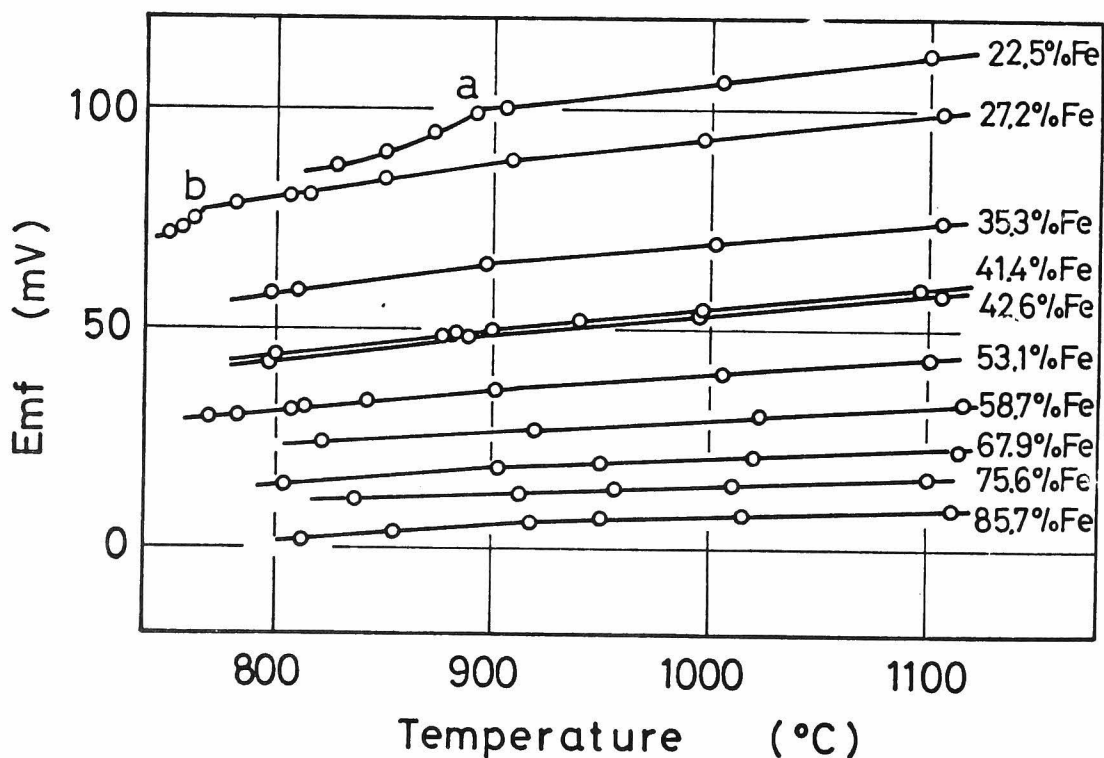


図 34 Fe,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{ZrO}_2(+\text{CaO})/\text{Fe-Ni alloy}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 電池の温度と起電力の関係

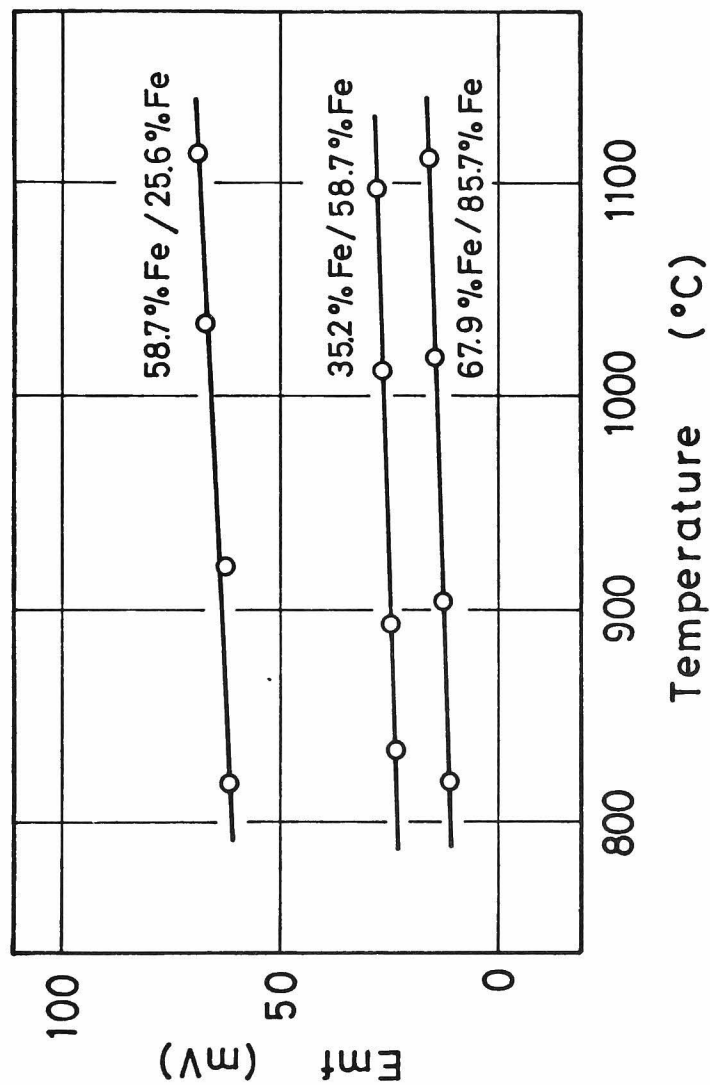


図 35 Fe-Ni alloy,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O} / \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) / \text{Fe-Ni alloy}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  電池の温度と起電力の関係



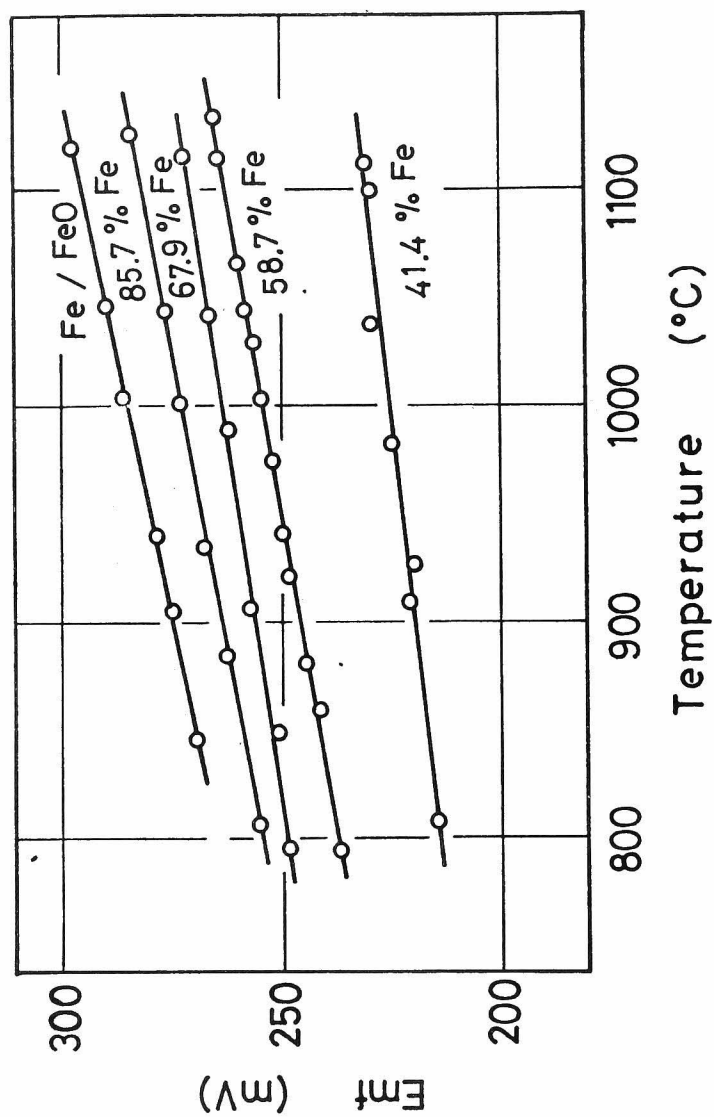


図 36 Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Fe-Ni alloy, Fe<sub>1-x</sub>O 電池の温度と起電力の関係

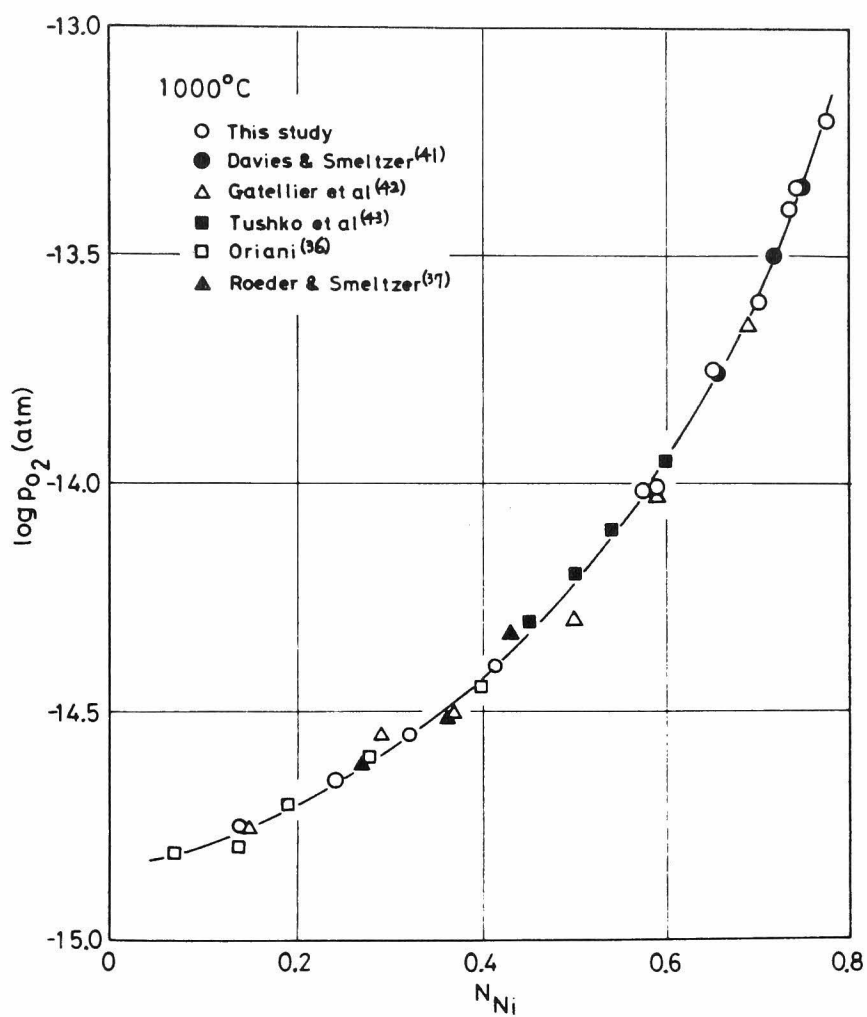


図 37 Wustite-Alloy 平衡の Fe-Ni 合金中の Ni 濃度と酸素分圧の関係 (1000°C)

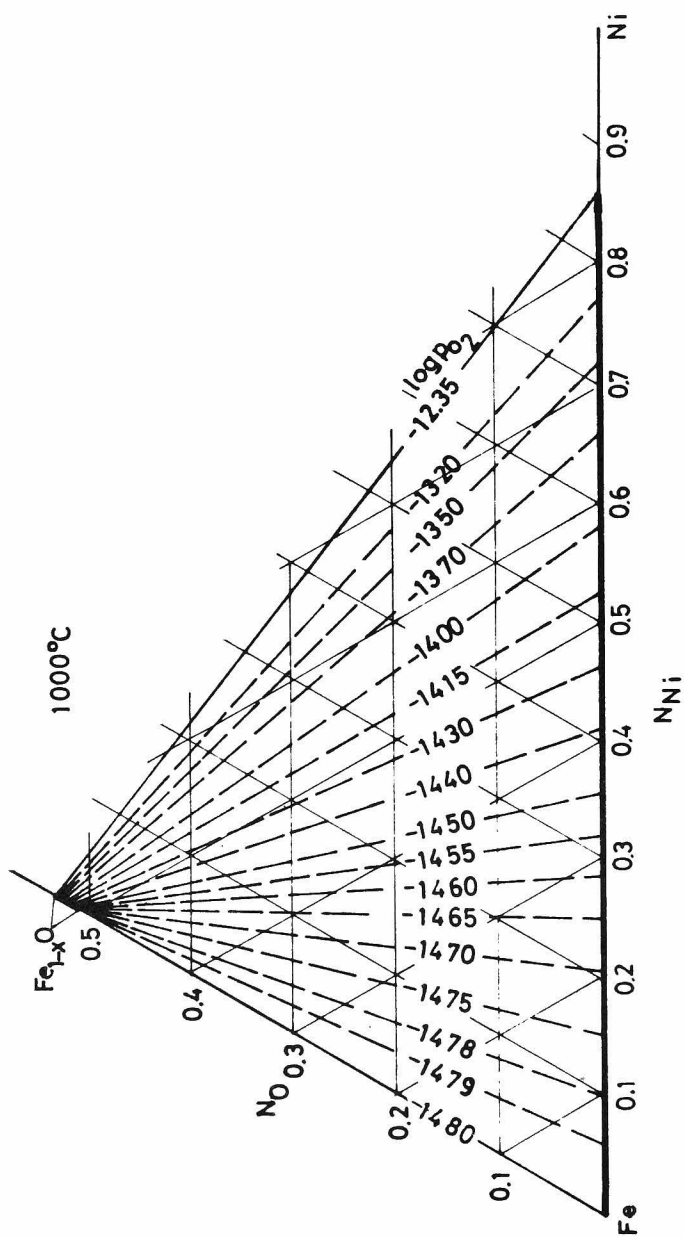


図 38 Wustite-Alloy 平衡のタイライン (1000°C)

### 3. Fe-Ni 固溶体の熱力学的性質

固体電解質起電力法による Wustite-Alloy 平衡の酸素分圧測定により Fe-Ni 固溶体の熱力学的性質が求められる。固体電解質起電力法による合金の活量測定においては，合金中への酸素の溶解度，合金-酸化物混合電極における酸化物中への合金元素の溶解度，さらには Wustite 自体の非化学量論性が合金の活量計算に与える誤差を検討しなければならない。

Fe-Ni 固溶体中の Fe の活量は(1)式で  $a_{\text{Fe}}=1$ ， $a_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}=1$  と置いて求められるが厳密な取扱いは次のように考えられる。すなわち，酸素を飽和した Fe-Ni 合金は Ni を飽和した Wustite 相と平衡するから，それぞれの相に対して Gibbs-Duhem の式を適用すれば，

$$N_{\text{Fe}}^{(\text{W})} d \ln a_{\text{Fe}}^{(\text{W})} + N_{\text{Ni}}^{(\text{W})} d \ln a_{\text{Ni}}^{(\text{W})} + N_{\text{O}}^{(\text{W})} d \ln a_{\text{O}}^{(\text{W})} = 0 \quad (2)$$

$$N_{\text{Fe}}^{(\text{A})} d \ln a_{\text{Fe}}^{(\text{A})} + N_{\text{Ni}}^{(\text{A})} d \ln a_{\text{Ni}}^{(\text{A})} + N_{\text{O}}^{(\text{A})} d \ln a_{\text{O}}^{(\text{A})} = 0 \quad (3)$$

が成立する。ここで，W，A はそれぞれ Wustite 相および合金相を表わす。

$$a_i^{(\text{W})} = a_i^{(\text{A})} \quad (i = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{O}) \quad (4)$$

と置き，(2)，(3)式より Ni の活量を消去すれば，Fe の活量は，

$$\ln a_{\text{Fe}} = \frac{\int_{\log a_{\text{O}}^{(\text{A})}}^{\log a_{\text{O}}^{(\text{W})}} (N_{\text{Ni}}^{(\text{W})} \cdot N_{\text{O}}^{(\text{A})} - N_{\text{O}}^{(\text{W})} \cdot N_{\text{Ni}}^{(\text{A})}) / (N_{\text{Fe}}^{(\text{W})} \cdot N_{\text{Ni}}^{(\text{A})} - N_{\text{Ni}}^{(\text{W})} \cdot N_{\text{Fe}}^{(\text{A})}) d \ln a_{\text{O}}^{(\text{A})}}{\log a_{\text{O}}^{(\text{Fe-O binary})}} \quad (5)$$

となる。そこで，Fe-O 2 元系における Fe/Fe<sub>1-x</sub>O 平衡の酸素ポテンシャルを電位の規準としたときの Wustite-Alloy 平衡の酸素ポテンシャル電位を E とすれば，

$$\ln a_0^{(A)} - \ln a_0(\text{Fe-O binary}) = 2EF/RT \quad (6)$$

が成り立つ。

$a_{\text{Fe}}=1$ ,  $a_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}=1$  と置く近似計算で求められる Fe の活量を  $a'_{\text{Fe}}$  と書き, (5)式の被積分項を  $\alpha$  とおけば(5), (6)式より

$$\ln(a_{\text{Fe}}/a'_{\text{Fe}}) = (2F/RT) \int_0^{E(\text{alloy})} (\alpha + 1) dE \quad (7)$$

が得られ, この式によって近似計算による活量値の誤差を評価することができる。

Fe-Ni 固溶体に対しては  $N_0^{(A)}=0$  とみなしてよく, Wustite-Alloy-Spinel 3 相平衡領域における各相中の組成の分析値は文献<sup>(39)</sup> による値を用いると, この組成の合金に対して

$$a_{\text{Fe}} / a'_{\text{Fe}} = 1.013 \quad (8)$$

と求められ, Fe-Ni 合金中の活量は Wustite-Alloy 平衡領域の固体電解質起電力法によってかなり良い近似で求められることがわかる。

固体電解質起電力測定により求められた Fe-Ni 固溶体の活量曲線を図 3.9 に示した。1000℃で  $N_{\text{Fe}} < 0.2$  なる組成の合金はスピネル相と平衡するので, Fe の活量は直接に求めることはできなかったので,  $\log r_{\text{Fe}}$  の  $(1-N_{\text{Fe}})^2$  に関するプロットを  $N_{\text{Fe}}=0$  まで外挿して求め, Ni の活量は Gibbs-Duhem の式を用いて Fe の活量から計算した。

DeReca<sup>(44)</sup> は Fe-Ni 固溶体の拡散係数を測定し, その結果から Darken の式<sup>(46)</sup>を用いて 1076℃における  $N_{\text{Ni}}=0.80, 0.74, 0.70$  に対する  $\partial \ln r_{\text{Ni}} / \partial \ln N_{\text{Ni}}$  の値としてそれぞれ 1.13, 0.66 および 0.44 を与えているが, これらの数値を用いて図式積分によって  $a_{\text{Ni}}$  の値を計算すると,  $a_{\text{Ni}}=0.775, 0.675, 0.595$  であり, 本研究の結果はそれと同じ組成に対して 0.760, 0.675, 0.620 で大体良く一致している。

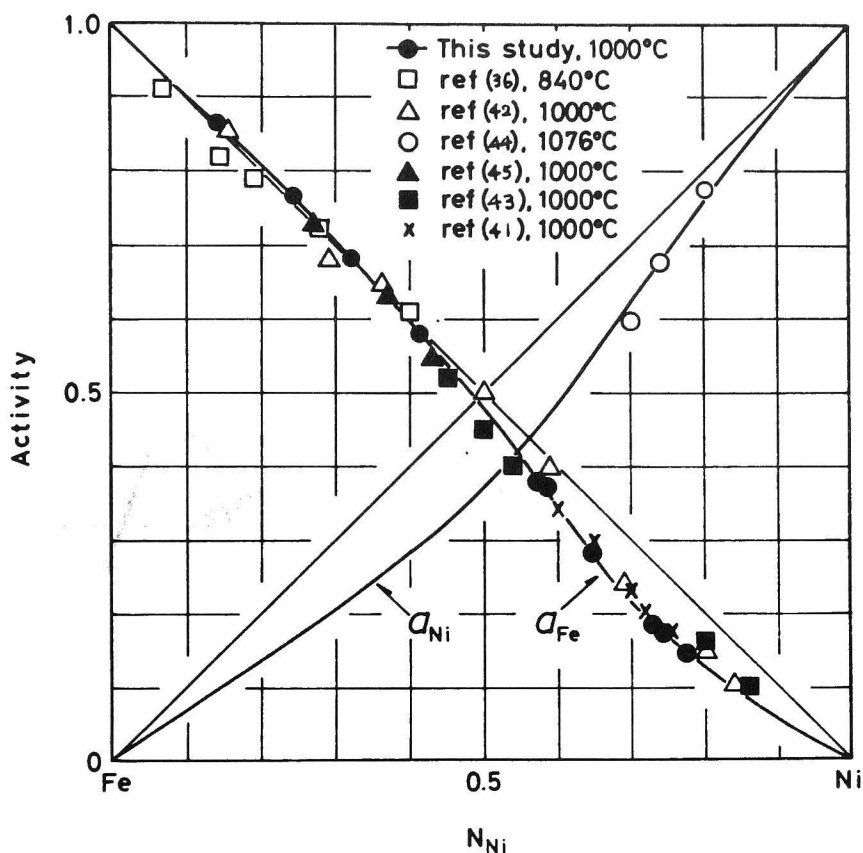


図 39 Fe-Ni 固溶体の活量曲線 (1000°C)

図39から明らかなように、Feの活量は $N_{Fe} < 0.6$ でRaoultの法則より正に偏倚し、 $N_{Fe} < 0.6$ で負に偏倚しており、一方Niの活量は全域負に偏倚している。

図40、41、42にそれぞれFe-Ni固溶体の混合自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーのモル量およびモル比量を示した。

以上の結果、オーステナイトFe-Ni固溶体の熱力学的性質に関して以下の特徴を見出した。

- (1) Feの活量は高Fe濃度側でRaoultの法則よりわずかに正に、Ni側で負

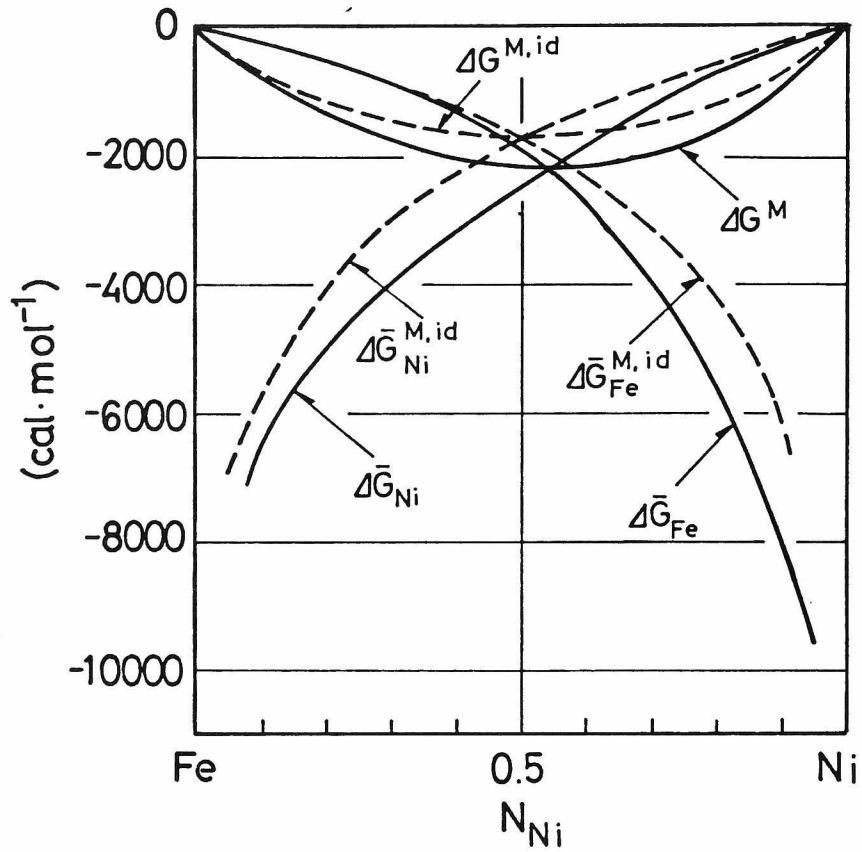


図 40 Fe-Ni 固溶体の混合自由エネルギー (1000°C)

に偏倚する。

- (2) 過剰混合自由エネルギーは負である。
- (3) 混合エンタルピーは Ni 濃度の増加にしたがって正から負へ遷移する。
- (4) 過剰混合エントロピーはわずかに正である。

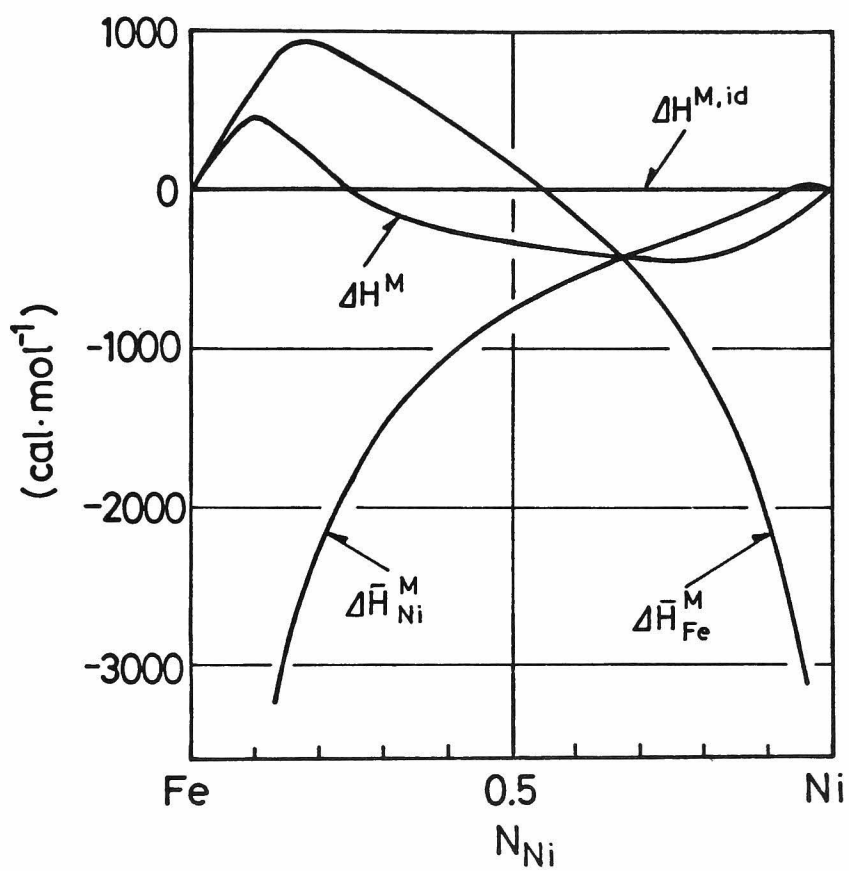


図 41 Fe-Ni 固溶体の混合エンタルピー



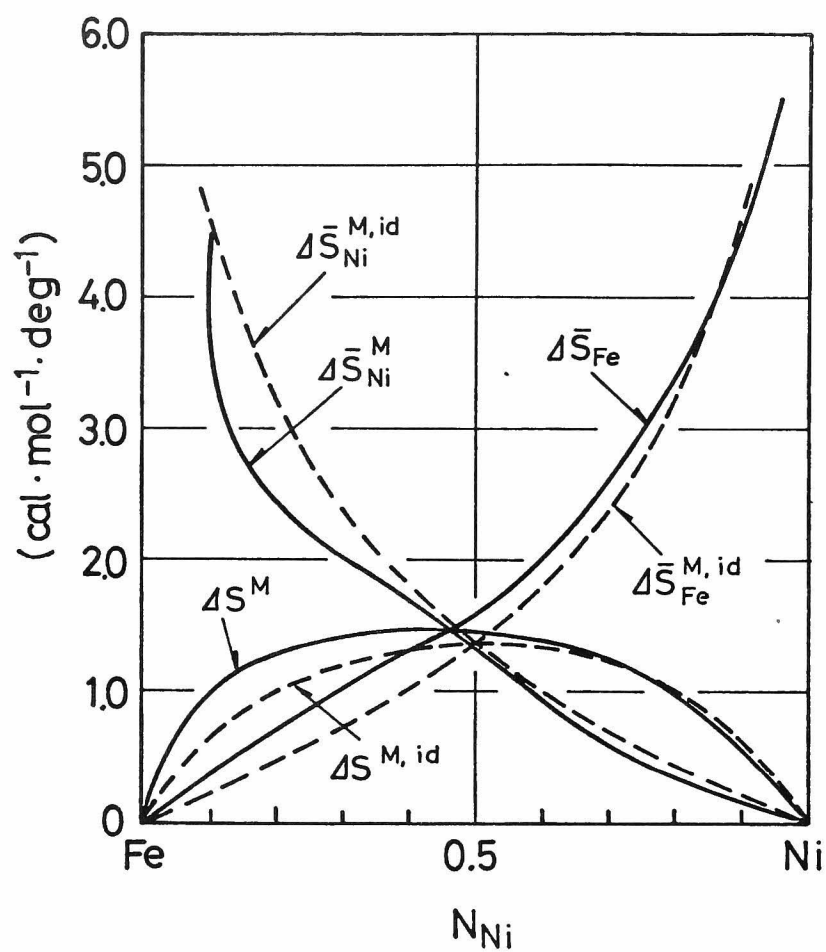


図 42 Fe-Ni 固溶体の混合エントロピー

#### 4. ニッケルフェライト ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) の熱力学的性質

逆スピネル構造の遷移金属フェライトについては、コバルトフェライト、マンガニフェライトがWustiteと平衡するのに対して、ニッケルフェライトは図30から明らかなように、 $1050^\circ\text{C}$ においては $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の $x$ が $0 \leq x \leq 0.08$ でNiを固溶したWustiteと、 $0.08 \leq x \leq 0.6$ なる範囲でFe-Ni合金と、 $0.6 \leq x \leq 1$ に対してFeを固溶したNiOとそれぞれ平衡し、とくに合金の広い組成範囲で共存するという特徴がみられる。そこで合金と平衡するフェライト組成の酸素分圧依存性に関して、フェライトの構造に関する以下の熱力学的考察を試みた。なお各化学種を表わす記号はMüller<sup>(47)</sup>の記号にしたがった。

いまスピネル結晶格子中の四面体副格子を|A|、八面体副格子を|B|なる記号で表わし、化学量論的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中の $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの濃度は $(\text{Fe}^{3+}|\text{A}|) = 1$ 、 $(\text{Fe}^{3+}|\text{B}|) = 1$ 、 $(\text{Fe}^{2+}|\text{B}|) = 1$ と規約する。ここで $(\text{Fe}^{3+}|\text{B}|)$ は八面体空隙における $\text{Fe}^{3+}$ イオンの濃度をあらわす。

フェライト中では $\text{Ni}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンとの電子の受授によって次の酸化還元平衡反応が考えられる。



いま $\text{Ni}^{3+}|\text{B}|$ の濃度を $(\text{Ni}^{3+}|\text{B}|) = Z$ とすれば、フェライト組成、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ にたいして各金属イオン濃度は $(\text{Ni}^{3+}|\text{B}|) = Z$ 、 $(\text{Fe}^{3+}|\text{A}|) = 1$ 、 $(\text{Ni}^{2+}|\text{B}|) = x - Z$ 、 $(\text{Fe}^{3+}|\text{B}|) = 1 - Z$ 、 $(\text{Fe}^{2+}|\text{B}|) = 1 - x + Z$ で表わされる。各イオンの活量を濃度で近似して(9)なる反応に質量作用の法則を適用すれば

$$K_1 (x - Z)(1 - Z) = Z(1 - x + Z) \quad (10)$$

と書ける。 $K_1$ は温度のみの関数である。

またフェライト中の化学量論的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の生成反応は

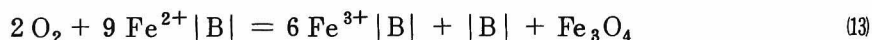
$$\text{Fe}^{3+}|\text{A}| + \text{Fe}^{2+}|\text{B}| + \text{Fe}^{3+}|\text{B}| + 4\text{O}^{2-}|\text{O}| = \text{Fe}_3\text{O}_4 \quad (11)$$

である。ここで  $|\text{O}|$  は酸素の正規格子点を表わす。純粋マグネタイト中の各金属イオンの濃度が1である，すなわち活量が1であるという規約により，フェライト中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の活量は

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = (1-Z)(1-Z+x) \quad (12)$$

となる。ただし  $(\text{O}^{2-}|\text{O}|) = 1$  である。

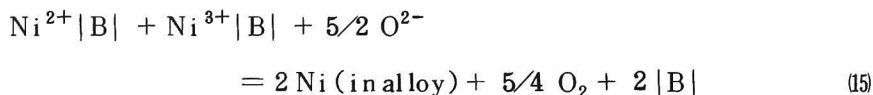
さらにフェライトと平衡する気相中の酸素，フェライト中の  $\text{Fe}^{2+}|\text{B}|$ ， $\text{Fe}^{3+}|\text{B}|$  イオン，八面体空孔およびマグネタイトの間には次の平衡関係が成り立っている。



この平衡反応に質量作用の法則を適用すれば，

$$K_2 \cdot p_{\text{O}_2}^2 \cdot (1-x+Z)^9 = (1-Z)^6 \cdot (|\text{B}|) \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (14)$$

が成り立つ。ここで  $K_2$  は温度のみの関数であり， $(|\text{B}|)$  は八面体副格子空孔である。次にフェライトと Fe-Ni 合金に対して



が成り立つ。そこで

$$K_3 \cdot Z \cdot (x-Z) = a_{\text{Ni}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{5/4} \cdot (|\text{B}|)^2 \quad (16)$$

なる関係が得られる。(10)，(12)，(14)，(16)式より次式が求められる。

$$\begin{aligned} 21/8 \log p_{\text{O}_2} = \log(x-Z) + 15/2 \cdot \log(1-Z) - 17/2 \log(1-x+Z) \\ - \log a_{\text{Ni}} + \log K_4 \end{aligned} \quad (17)$$

ここで  $K_4$  は温度のみの関数である。⑦式は合金と平衡するフェライトの組成の酸素分圧依存性を表わすものである。⑦式において  $K_4$  は理論的には求められないので、実験結果より求めた Wustite-Spinel-Alloy3 相平衡に対する  $\log p_{O_2}$ 、 $x$  および  $a_{Ni}$  の値を⑦式に代入し、また  $Ni^{2+}$  と  $Ni^{3+}$  のイオン化ポテンシャルの差は  $6e$  と報告されており、<sup>(48)</sup> ニッケルフェライト中での  $Ni^{2+}$  イオンの  $Ni^{3+}$  への酸化はほとんど無視されると考え、 $K_4$  を求めて実験結果によるフェライト組成の酸素分圧依存性と比較し、その結果を図 43 に示した。フェライト結晶構造モデルより導かれたフェライト組成の酸素分圧依存性は実験結果と比較的よく一致している。

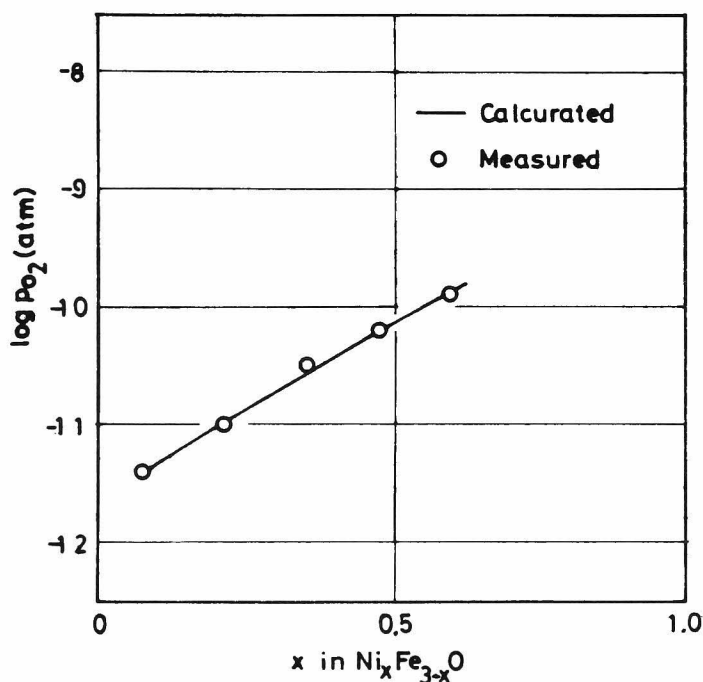


図 43 ニッケルフェライト ( $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ) 組成と平衡酸素分圧の関係 (1050 °C)

合金と平衡するフェライトに対して，フェライトの生成反応は次式で与えられる。



したがって  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の標準生成自由エネルギーは  $x$  の関数として次式で表わされる。

$$\Delta G_{\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4}^\circ = 2.303 RT \left[ (3-x) \log a_{\text{Fe}} + x \log a_{\text{Ni}} + 2 \log p_{\text{O}_2} \right] \quad (19)$$

$x$ ， $a_{\text{Fe}}$ ， $a_{\text{Ni}}$ ， $p_{\text{O}_2}$  などは本実験結果の値を用いて  $1050^\circ\text{C}$  における

$\Delta G_{\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4}^\circ$  の組成による変化を計算して図 44 に示した。

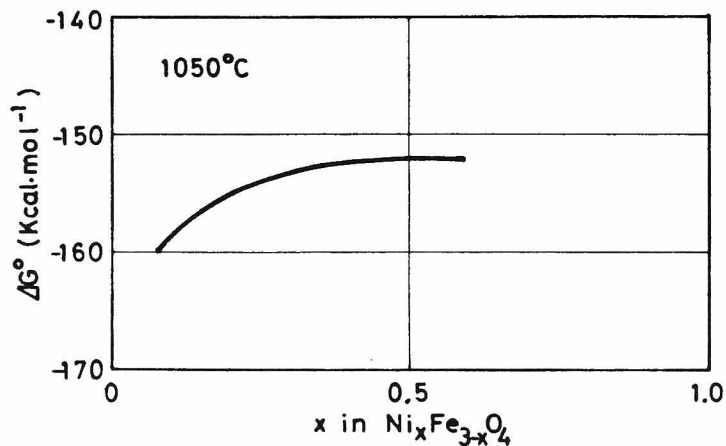


図 44 ニッケルフェライト ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) 組成と標準生成自由エネルギーの関係 ( $1050^\circ\text{C}$ )

## 第 4 章 Fe-Mn-O 系の酸素分圧—温度— 濃度状態図ならびに熱力学的性質

マンガン鉱石の予備還元では  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$  で表わされる Spinel および Manganowustite 相が生成することが知られている。Fe と Mn は酸素に対して類似の化学的挙動を示し,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO--MnO}$  系は全率固溶体を形成し,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  系も両成分の相互溶角度が比較的大きいことなど, Fe-Mn-O 系はきわめて特徴のある系である。Fe-Mn-O 系は地質学的な基礎研究として Mason<sup>(49)</sup> による結晶学的ならびに状態図に関する研究がある。しかしながらこの研究においては, 酸素分圧, 温度, 濃度の関係においてこの 3 元系に出現する相の安定領域を示したのではなく, 冶金学的な応用に対しては不十分であると考えられる。

Mn-O 系は Fe-O 系と同じように  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  の各酸化物相を形成する。そこで Fe-Mn-O 系は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O--Mn}_{1-x}\text{O}$  の各系に区分して検討するのが便利である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  系は Mason による空気中 ( $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ ) における状態図が提出されている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4$  系は同じく空気中における Van Hook ら<sup>(50)</sup> による状態図ならびに Schwerdtfeger<sup>(51)</sup> による熱力学的研究がある。

FeO-MnO 系については上記の Schwerdtfeger<sup>(51)</sup> の熱力学的研究がある。

本研究では Fe-Mn-O 系内における各領域の酸素分圧—温度—濃度状態図を, 等圧還元平衡ならびに等温還元平衡曲線の測定に基いて求め, さらにその結果を用いて熱力学的諸性質を導出した。

### 4-1 Fe-Mn-O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図

Fe-Mn-O 系内の領域を平衡しうる酸素分圧のオーダーによって次の 3 つの領域に分割して酸素分圧—温度—濃度状態図を測定した。

(1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$  系

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--MnO--FeO}$  系

(3)  $\text{FeO--MnO--Mn--Fe}$  系

(1)の領域は高い酸素分圧と平衡する領域であり，空気ならびに He ガス中の酸素分圧と平衡させる等圧還元平衡曲線の測定を行い，(2)，(3)の領域は  $\text{CO--CO}_2$  混合ガスによる等温還元平衡曲線の測定を行った。

いずれの領域においても還元平衡の出発試料は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  2 元系上の組成に調製したものを使用した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は特級試料を用い， $\text{Mn}_2\text{O}_3$  は  $\text{MnCO}_3$  を  $800^\circ\text{C}$  で熱分解したものを使用した。この両酸化物を所定のモル比に混合し， $4\text{ t/cm}^2$  で加圧成形して  $800^\circ\text{C}$  で  $48\sim 72$  時間空気中で焼成した。試料は再度粉碎して上記の手順を繰返した。

試料の構成および還元平衡の測定条件をそれぞれ表 3，4 に示した。

表 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  系試料の組成および平衡相

試料番号	混合モル比		X 線 回 折
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	
1	1	9	Bixbyite
2	2	8	Bixbyite
3	3	7	Bixbyite
4	4	6	Bixbyite
5	5	5	Bixbyite + Hematite
6	6	4	Bixbyite + Hematite
7	7	3	Bixbyite + Hematite
8	8	2	Bixbyite + Hematite
9	9	1	Hematite

表 4 Fe-Mn-O 系の還元平衡曲線測定条件

系	温度範囲(°C)	ガス相
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	500 1100	Air
	500 - 1100	He
	900	O <sub>2</sub> -He
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO-FeO	900	CO-CO <sub>2</sub>
FeO-Fe-Mn-MnO	900	CO-CO <sub>2</sub>

#### 1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系

表 4 に示した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系試料の空气中 ( $p_{O_2}=0.21 \text{ atm}$ ) における等圧還元平衡曲線を図 45 に示した。N°8, 9 の試料を除き, 高温では (Fe, Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 組成のスピネル相に分解していることがわかる。試料 1 の分解は温度に対してほぼ直線的に酸素を失って起る。この分解は自由度が 2 の 2 固相共存領域に対応しており, 分解途中の平衡状態から急冷した試料の X 線分析によって (Mn, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bixbyite と (Fe, Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Tetragonal Hausmannite の 2 相の共存が確認された。

試料 2 の分解において, 965 ~ 975 °C の急傾斜の曲線は X 線の結果によれば Hausmannite + Bixbyite の 2 相, 975 °C における 垂直線は自由度が 1 の 3 相共存であり, Bixbyite, Hausmannite, Spinel の 3 相共存である。

試料 3 の分解は垂直線を含む 3 曲線に分けられる。垂直線の領域は (Mn, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bixbyite + (Fe, Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Tetragonal Hausmannite, (Fe, Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinel Jacobsite の 3 相共存領域である。一方残りの曲線部分は共に 2 相共存であり, X 線の結果によりそれぞれ Bixbyite + Hausmannite および Hausmannite + Spinel であると認められた。

試料 4 については, Bixbyite は 965 °C まで存在し, 935 °C, 960 °C か



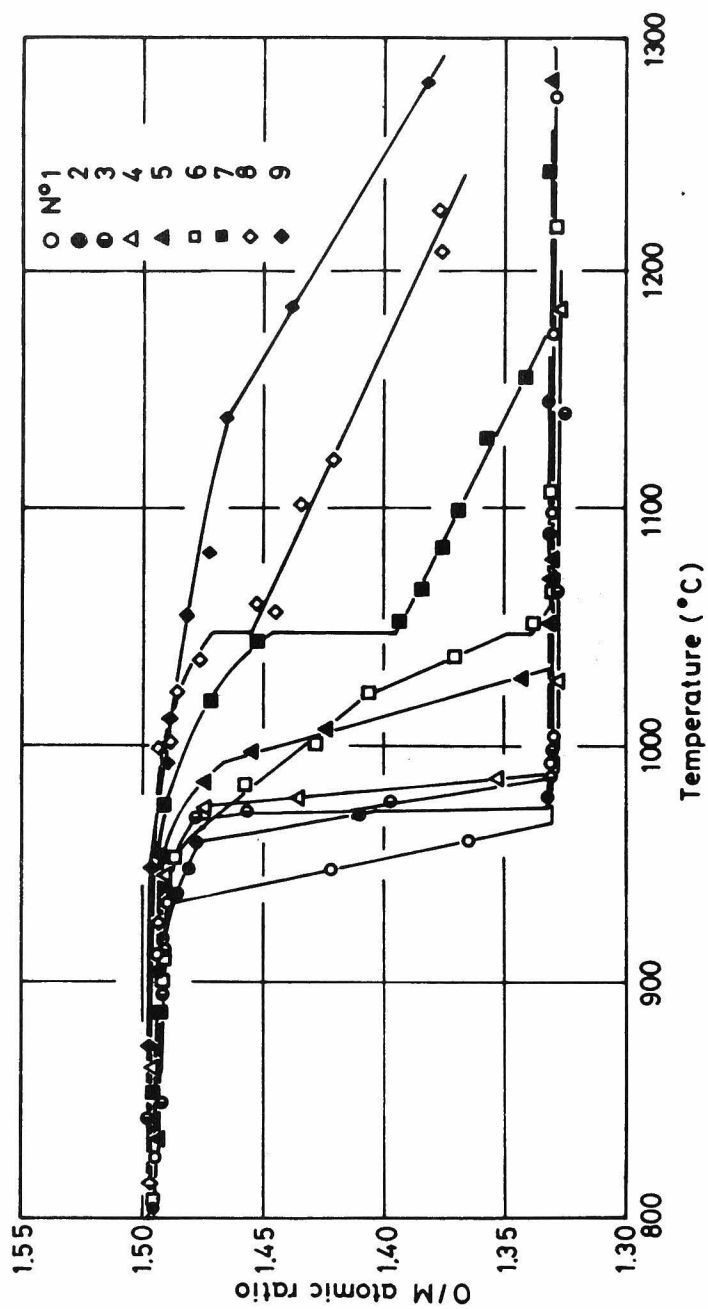


図 45  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  系の空气中 ( $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ )  
における等圧還元平衡曲線

ら急冷試料の X 線回折により Bixbyite の存在が確認された。2 相(Bixbyite + Hausmannite)は 970 °C まで存在し, 970 °C で 3 相平衡 (Bixbyite + Hausmannite + Spinel) が起る。990 °C までは 2 相 (Bixbyite + Spinel) でそれ以上の温度では Spinel 1 相である。

試料 5 の分解は 2 つの曲線部分に分けられる。最初の部分は  $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$  Hematite +  $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$  Bixbyite の 2 相共存, 残りの部分は  $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$  Bixbyite + Spinel である。

試料 6 の出発試料は試料 5 と同様 2 相共存である。955 °C までは Bixbyite + Hematite の 2 相が存在する。X 線によれば 935, 960 °C で Bixbyite + Hematite の 2 相が認められた。1025 °C までは Bixbyite 1 相であり, 990 °C でその存在が X 線により確認されている。1045 °C までは 2 相 (Bixbyite + Spinel) が存在する。1045 °C において 3 相平衡 (Bixbyite + Hematite + Spinel) となり, 1080 °C までは 2 相 (Hematite + Spinel) である。

試料 7 の分解は 2 相→3 相→2 相なる変化が考えられ, 最初の部分は Hematite + Bixbyite, 3 相領域は Hematite + Bixbyite + Spinel である。あとの 2 相領域は Hematite + Spinel である。

試料 8 は 1047 °C で 3 相平衡 (Bixbyite + Hematite + Spinel) で, それ以上の温度では Hematite + Spinel の 2 相である。

試料 9 の分解は 2 つの直線部分より成り, 最初の部分は Hematite 相, 残りの部分は Hematite + Spinel の 2 相領域である。

以上の結果および Mason<sup>(49)</sup>, Van Hook<sup>(50)</sup>らの状態図を考慮して, 空気中における  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$  系の等圧状態図を求めて図 46 に示した。図 46 の上の図は等圧状態図の温度 - 組成面への射影図であり, 下の図は組成面への射影図である。Mason<sup>(49)</sup>により得られた同系の状態図と比較して本実験での結果は約 30 ~ 50 °C 高温側にずれている。

図 46 において  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  非化学量論性は Darken<sup>(9)</sup>によったもので,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に



$\text{Mn}_3\text{O}_4$  が固溶したときの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の非化学量論的組成の変化は仮想によるものである。Bixbyite への Hematite の固溶が大きくなるほど Bixbyite の Metal 側への非化学量論性が大きくなってゆくのが認められる。また Hematite に Bixbyite が固溶すると Metal 側への非化学量論性がかなり大きくなっている。

図 47 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Mn}_2\text{O}_3$ – $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系のヘリウム中における等圧還元平衡曲線を示した。He 中の酸素分圧は

$$\text{Pt} / \text{Air} / \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) / \text{He} / \text{Pt}$$

なる電池で求めるとともに、He 中で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{CuO}$  がそれぞれ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{Cu}_2\text{O}$  に還元される温度を等圧還元平衡曲線から求め、 $\log p_{\text{O}_2} = -4.70$  と決定した。

次に温度を  $900^\circ\text{C}$  に保ち、He– $\text{O}_2$  混合ガスによって酸素分圧を変化させて求めた等温還元平衡曲線を図 48 に示した。

(1)  $\text{N}^\circ 1$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 9/1$ ) の還元平衡曲線

この還元平衡曲線は 3 つの部分に分けられる。第 1 の部分は Bixbyite 1 相領域で Bixbyite は  $\log p_{\text{O}_2} = -1.08$  まで存在する。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.08$  で第 2 部分となり、Hausmannite が析出しはじめ、 $\log p_{\text{O}_2} = -1.42$  まで Bixbyite + Hausmannite 2 相平衡領域である。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.42$  で Bixbyite がなくなり Hausmannite 1 相となる。

(2)  $\text{N}^\circ 2$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 8/2$ ) の還元平衡曲線

$\text{N}^\circ 2$  の還元平衡曲線は 4 つの部分から成る。初めの部分は Bixbyite 1 相領域で  $\log p_{\text{O}_2} = -1.11$  まで存在する。この酸素分圧で Bixbyite + Hausmannite の 2 相領域となり、 $\log p_{\text{O}_2} = -1.45$  で新たに Spinel 相が析出し 3 相平衡領域となる。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.45$  以下では Bixbyite がなくなり、Spinel + Hausmannite の 2 相領域に入る。

(3)  $\text{N}^\circ 3$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7/3$ ) の還元平衡曲線

$\text{N}^\circ 3$  の還元平衡曲線は 5 つの部分から成る。第 1 の部分は Bixbyite 1 相領域

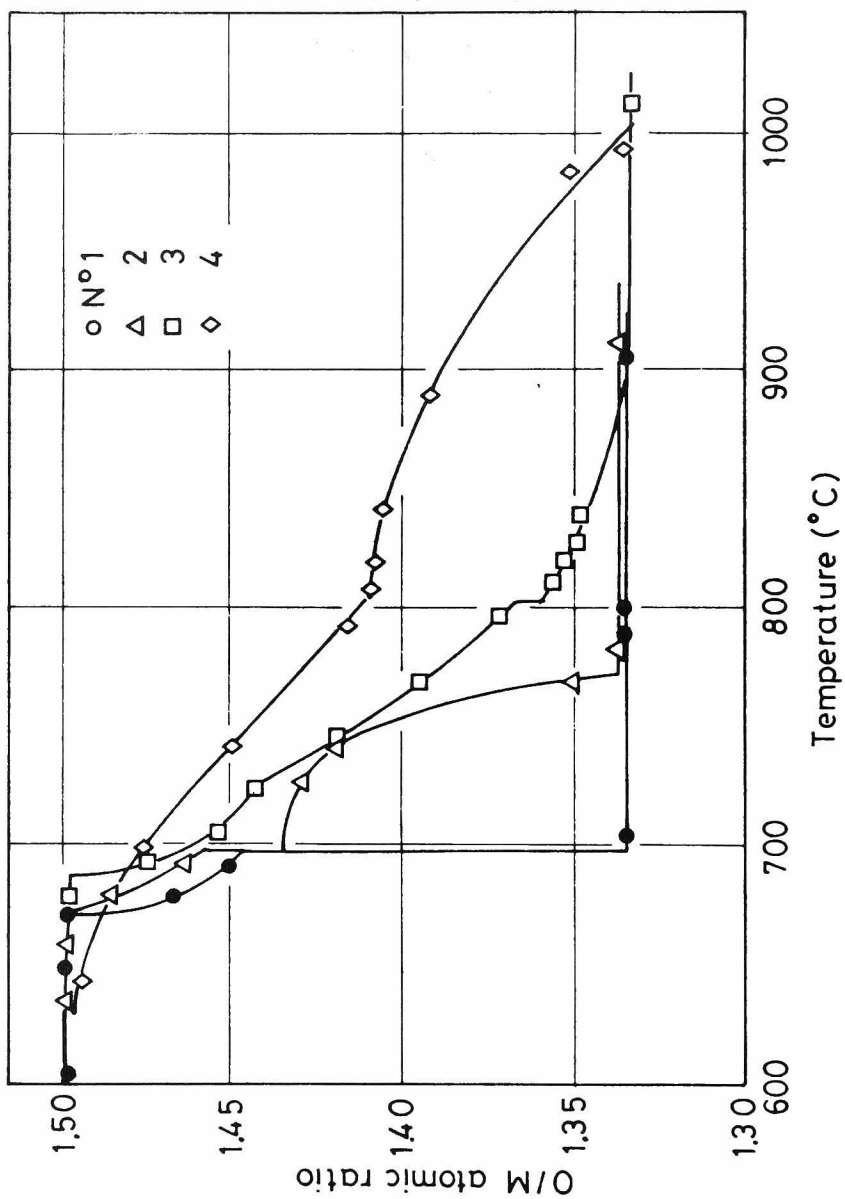


図 47  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  系の He 中 ( $\log p_{\text{O}_2} = -4.70$ ) における等圧還元平衡曲線

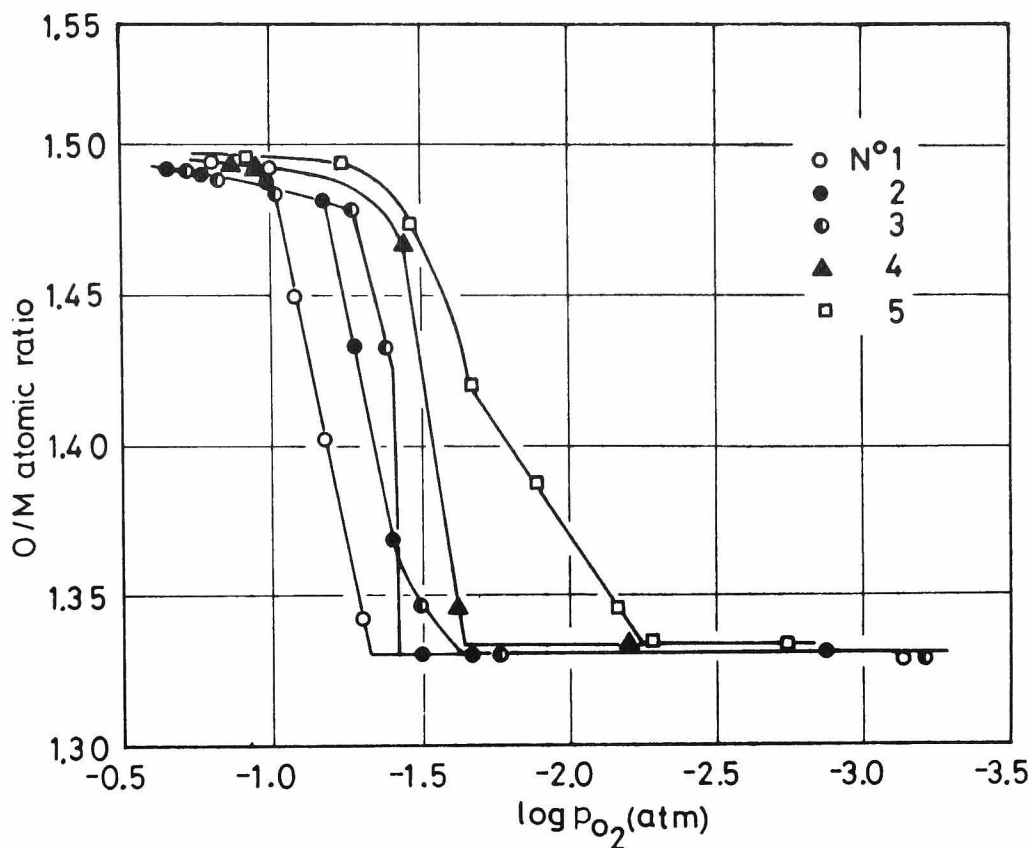


図 4.8  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Fe}_3\text{O}_4$  系の  $\text{He}-\text{O}_2$  混合ガス中での  $900^\circ\text{C}$  における等温還元平衡曲線

で、これは  $\log p_{\text{O}_2} = -1.20$  まで存在する。この酸素分圧で Hausmannite が析出しはじめ、 $\log p_{\text{O}_2} = -1.45$  まで Bixbyite + Hausmannite の 2 相領域となる。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.45$  で新たに Spinel 相が析出し、Spinel + Hausmannite + Bixbyite の 3 相領域に入る。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.45$  から  $\log p_{\text{O}_2} = -1.60$  までは Bixbyite + Spinel の 2 相共存である。 $\log p_{\text{O}_2} = -1.60$  で Bixbyite が全くなくなり、Spinel 相領域に入る。

(4)  $\text{N}^\circ 4$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5/5$ ) の還元平衡曲線

この還元平衡曲線は 3 つの部分に分けられる。Mason<sup>(49)</sup> の状態図によれば、

900℃空气中においては Bixbyite 1 相であり，しかも  $p_{O_2}=0.21 \text{ atm}$  では 860℃以上で Bixbyite 1 相領域となるので明確なことはいえないが， $p_{O_2}=1 \text{ atm}$ においても Bixbyite 相であると推察され，Hematite 相が存在するとしても微量であろう。 $\log p_{O_2}=-1.44$ で Spinel が析出しはじめ Bixbyite + Spinel の 2 相領域となる。 $\log p_{O_2}=-1.62$ で Bixbyite がなくなり，Spinel 1 相領域となる。

(5)  $N^{\circ}5$  ( $Mn_2O_3/Fe_2O_3=4/6$ ) の還元平衡曲線

この還元平衡曲線は 3 つの部分から成る。等 1 の部分は  $\log p_{O_2}=-1.68$  までである。Mason<sup>(49)</sup> の状態図によれば 900℃， $p_{O_2}=0.21 \text{ atm}$  までは Bixbyite + Hematite の 2 相が存在し， $p_{O_2}=0.21 \text{ atm}$ では 970℃で Bixbyite 1 相となる。したがって，この温度を 900℃に一定に保つとき Bixbyite 1 相となる  $p_{O_2}$  は 0.21 atm 以下であることがわかるが，正確には求めることができない。 $\log p_{O_2}=-1.68$ で Spinel 相が析出しはじめ， $\log p_{O_2}=-2.25$ まで Spinel + Bixbyite の 2 相領域である。この酸素分圧で Bixbyite がなくなり Spinel 相となる。

以上の結果に基づき 900℃における  $Fe_2O_3-Mn_2O_3-Mn_3O_4-Fe_3O_4$  系の等温断面図を求めて図 49 に示した。図中の数字は  $\log p_{O_2}$  の値であり，記号は図 46 と同じである。

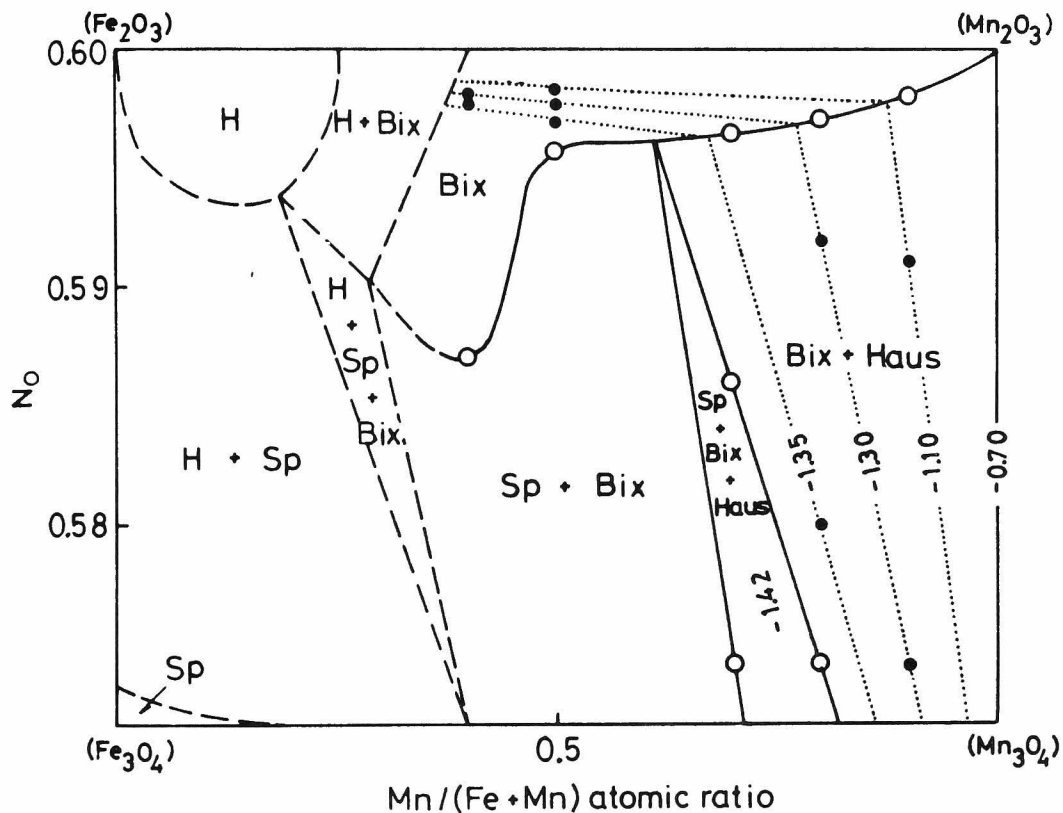


図 49  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$  系の  $900^\circ\text{C}$  における等温断面図

## 2. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--FeO--MnO}$ 系

表 4 に示した  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  系試料を用いて  $900^\circ\text{C}$  における  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--FeO--MnO}$  系領域の等温還元平衡曲線を  $\text{CO--CO}_2$  ガス平衡—熱天秤測定法で測定した。その結果を図 50 に示す。図中の点線は Manganowustite ( $\text{Fe, Mn}$ )O 固溶体の安定限界である。また図 51 に  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4\text{--MnO--FeO}$  系の  $900^\circ\text{C}$  における等温断面図を、図 52 に Manganowustite 相の安定限界における平衡酸素分圧を示した。Spinel 相の分解酸素圧は本実験における  $\text{CO--}$



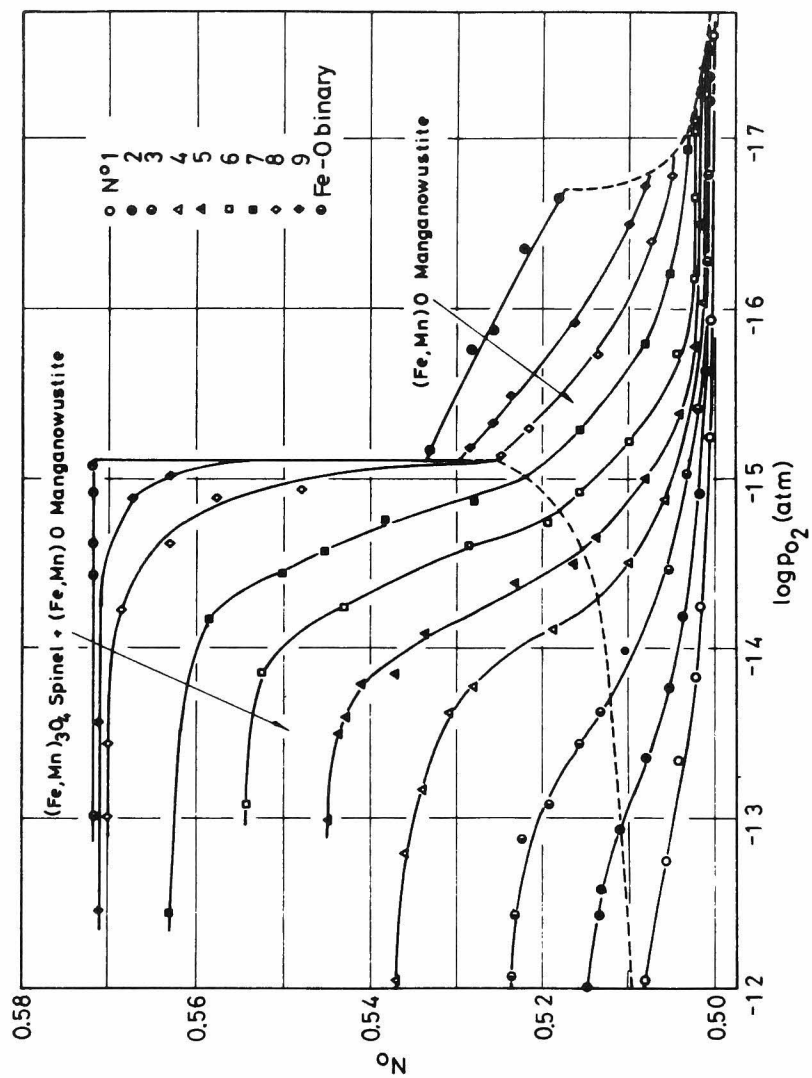


図 50  $Fe_3O_4-Mn_3O_4-MnO-FeO$  系領域の  $900^\circ C$  における等温還元平衡曲線

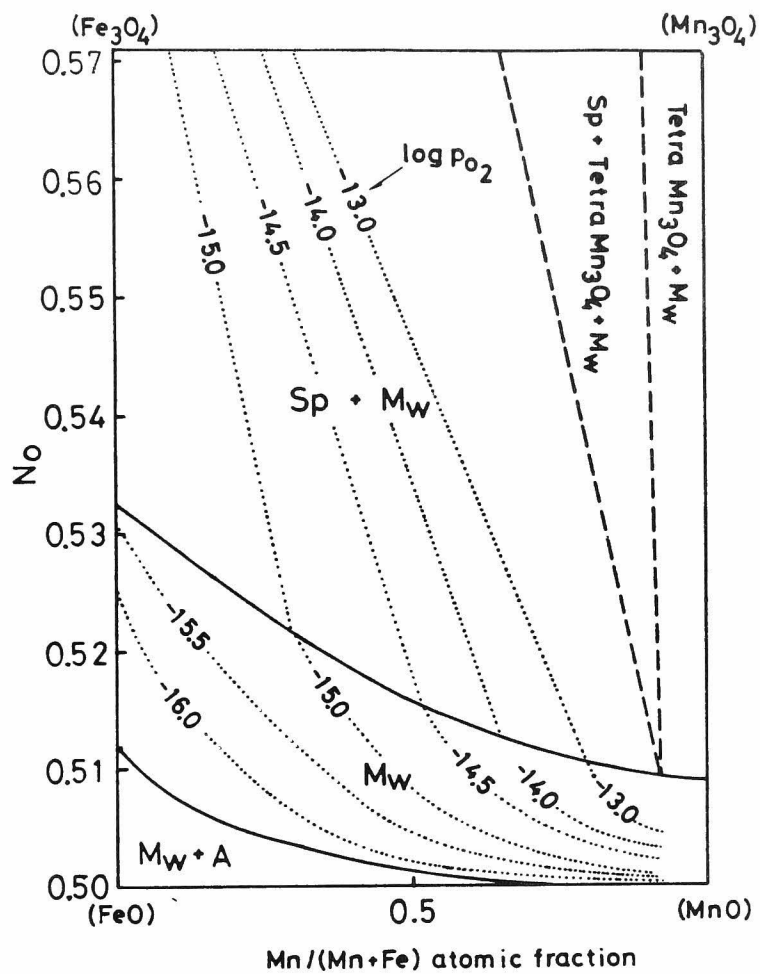


図 5 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  -  $\text{MnO}$  -  $\text{FeO}$  系の  $900^\circ\text{C}$  における等温断面図

Mw: Manganowustite

Sp: Spinel

A : Fe-Mn-alloy

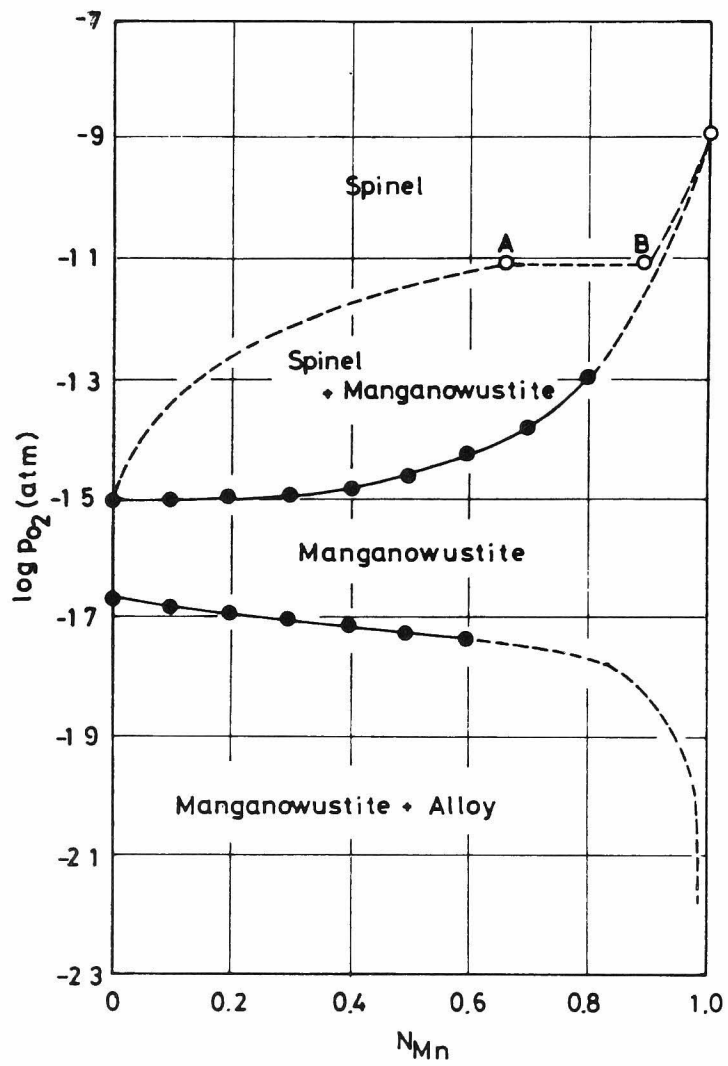


図 5.2 Manganowustite 相の安定限界上の平衡酸素分圧 (900 °C)

-CO<sub>2</sub> 混合ガスの制御範囲外であったので直接求めることはできなかったが、Van Hook<sup>(50)</sup> の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系状態図および従来報告されている Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO, MnO-Mn 系平衡酸素分圧の値を基にして、本実験結果をも考慮して推定し図 52 では破線で示した。Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO 系平衡酸素分圧に関しては、Caughlin<sup>(52)</sup> および Kingsberg<sup>(53)</sup> による値を、MnO-Mn 系に関しては Alcock<sup>(54)</sup> による固体電解質による研究を参照した。

Van Hook<sup>(50)</sup> の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系状態図によれば、1160℃において Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Tetragonal Hausmannite  $\longleftrightarrow$  Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> High Hausmannite 変態が存在し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はこの温度以上で全域固溶体を形成する。

図 51 は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO-FeO 系における Spinel 相と Manganowustite 相内の等酸素分圧線を示したものであるが、図中の破線は推定によって描いた Spinel + Hausmannite + Manganowustite 3 相共存領域である。なお Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO 系の平衡関係は本実験では求めることはできなかった。

MnO の非化学量論性に関しては、1000℃以上において Smyth<sup>(55)</sup>, Davies<sup>(56)</sup> Hed<sup>(57)</sup> などが測定している。1000℃以下に対しては現在明にされておらず、図 51 の MnO の組成は Hed の値を低温へ外挿して評価したものであるが、本実験結果による Manganowustite 相境界の延長と大体良く一致している。

### 3. FeO-MnO-Mn-Fe 系

図 53 は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス平衡-熱天秤測定法により求めた FeO-MnO-Mn-Fe 系領域の 900℃における等温還元平衡曲線である。この領域は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの混合精度の限界に相当する低い酸素分圧の領域であり、Manganowustite と Fe-Mn 合金との平衡関係を明らかにするには至らなかった。しかし図 53 の等温還元平衡曲線から Fe-Mn 合金は全組成にわたっては純粋な MnO と平衡することが判明した。

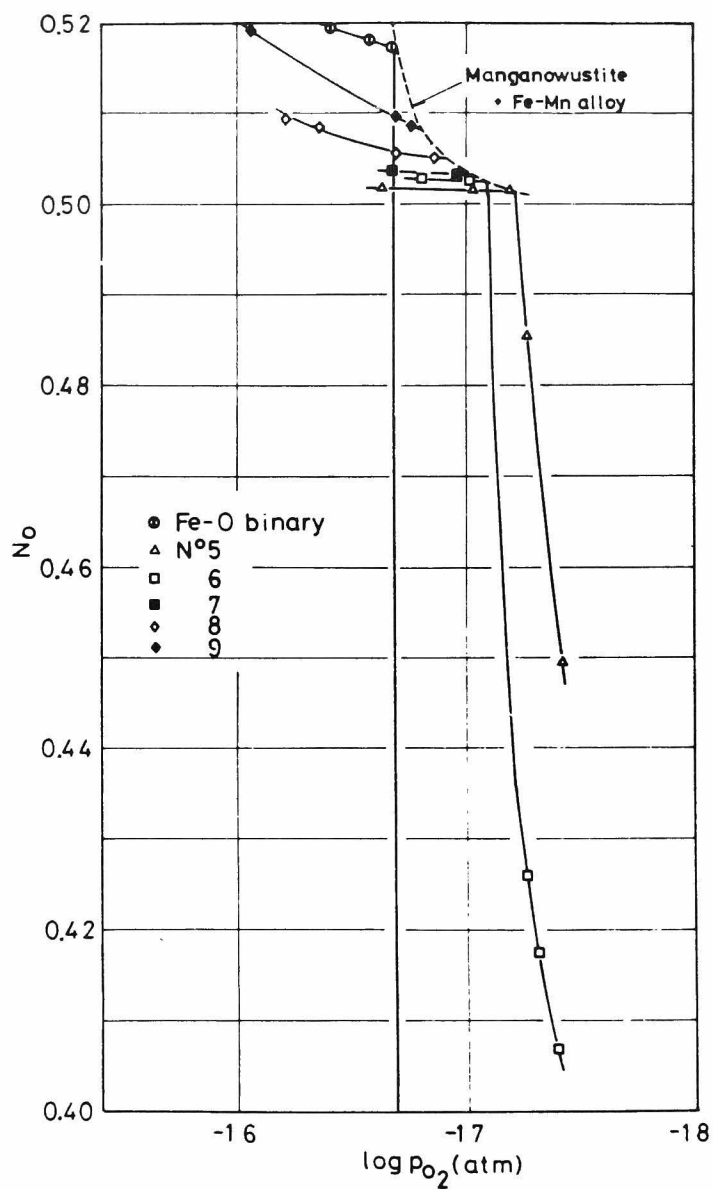
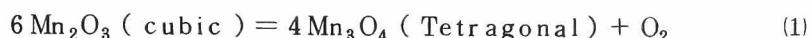


図 53 FeO-MnO-Mn-Fe 系の 900 °C における  
等温還元平衡曲線

## 4-2 Fe-Mn-O系に関する熱力学的性質

### 1. $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 平衡酸素分圧



なる平衡反応の平衡酸素分圧を求めるために、 $\text{He-O}_2$ 混合ガス平衡—熱天秤測定を行い、一定酸素分圧の下で試料温度の上昇、下降を繰り返すことによって試料の酸化還元を行い、平衡温度を上下よりはさみつけて、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下の精度で決定した。 $\text{He-O}_2$ 混合ガスの酸素分圧は流量計による混合比とジルコニア固体電解質測定による測定値を比較することにより決定した。

上記の測定結果を  $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$  プロットで示したのが図 54 である。これから (1) なる平衡反応に対して次式が得られた。

$$\log p_{\text{O}_2} (\text{atm}) = -8717/T + 6.712 \quad (2)$$

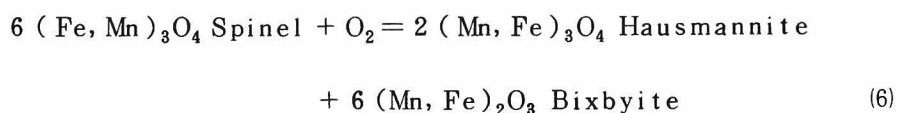
$$\Delta G^\circ = 39840 - 30.67 T \quad \text{cal} \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ = 39.8 \text{ Kcal} (700 \sim 1000^\circ\text{C}) \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = 30.7 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} (700 \sim 1000^\circ\text{C}) \quad (5)$$

### 2. Spinel-Hausmannite-Bixbyite 3 相平衡の平衡酸素分圧

図 46 の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系に関する等圧平衡状態図から明らかにように次の 2 つの共析反応が存在する。



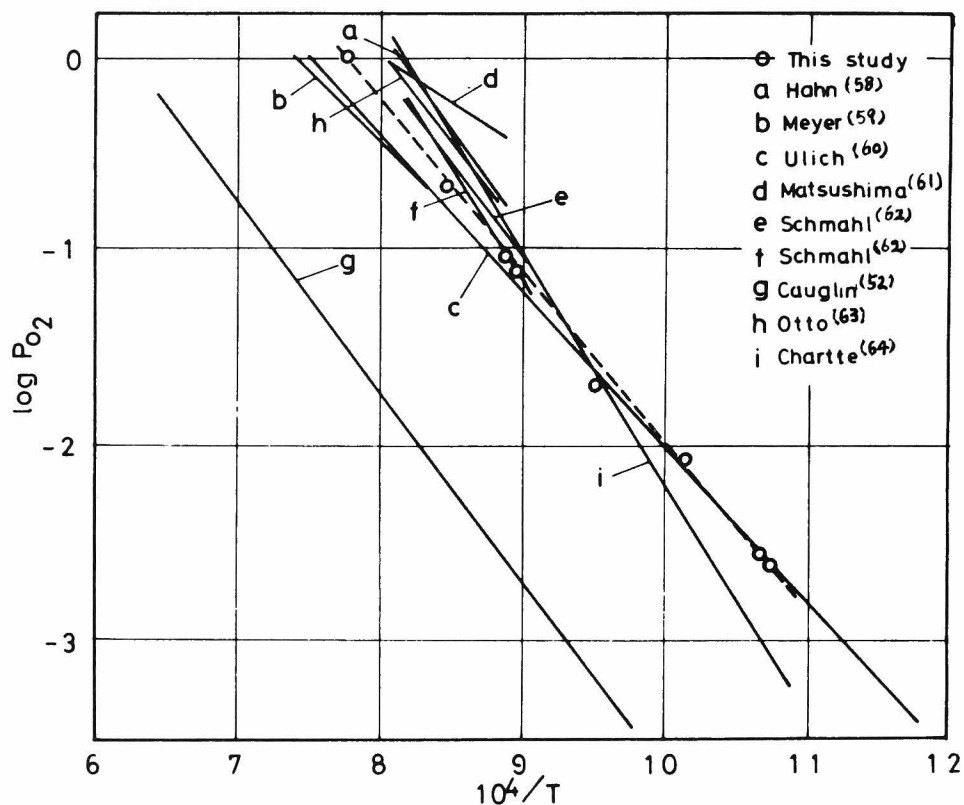
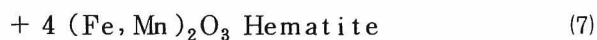
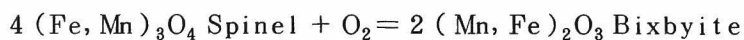


図 54  $Mn_2O_3-Mn_3O_4$  平衡酸素分圧の温度関係



そこで試料 N° 1, 3, 5 について He-O<sub>2</sub> 混合ガス平衡—熱天秤測定を行い, 図 5 5 に示すような等圧還元平衡曲線を求めた。試料 N° 1, 3 の還元平衡曲線における垂直部分は (6) 式の平衡酸素分圧を与える。そこでその酸素分圧を温度の逆数に対してプロットしたのが図 5 6 であり, この平衡反応式に対して以下の熱力

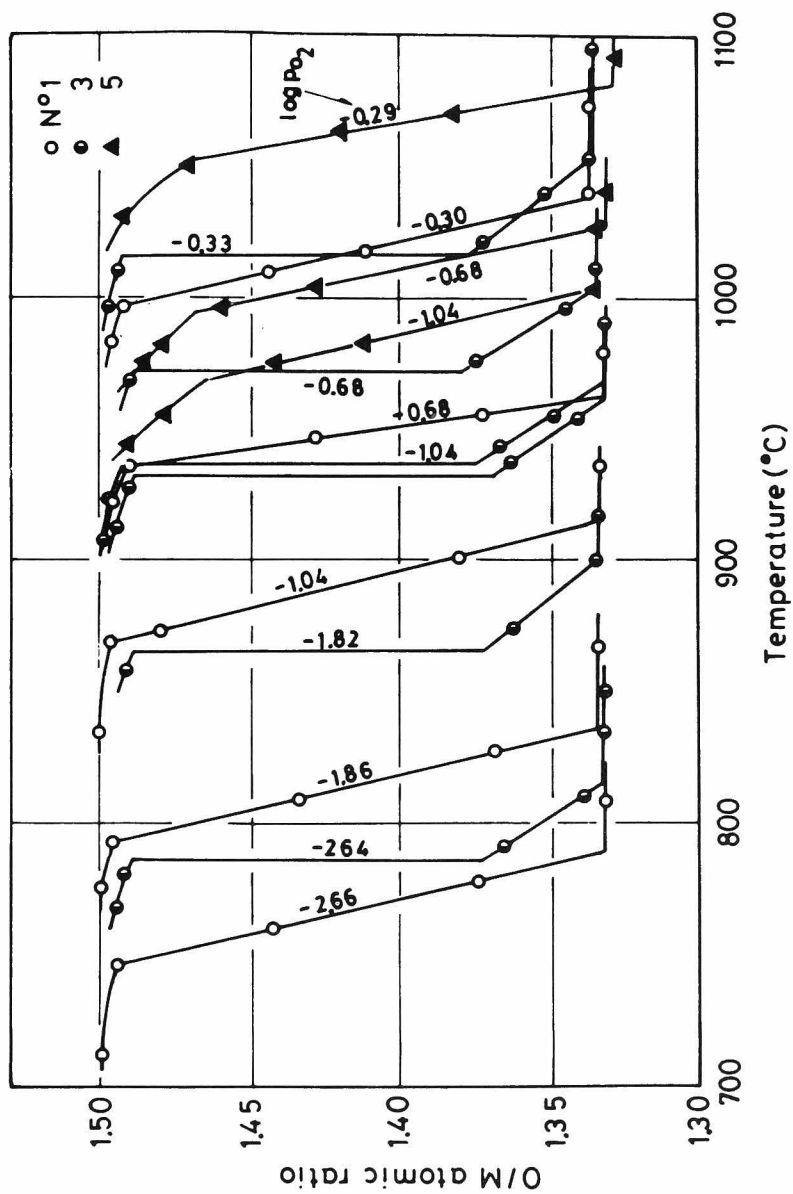


図 5.5  $Fe_2O_3-Mn_2O_3-Mn_3O_4-Fe_3O_4$  系の  $He-O_2$  混合ガスによる  
等圧還元平衡曲線



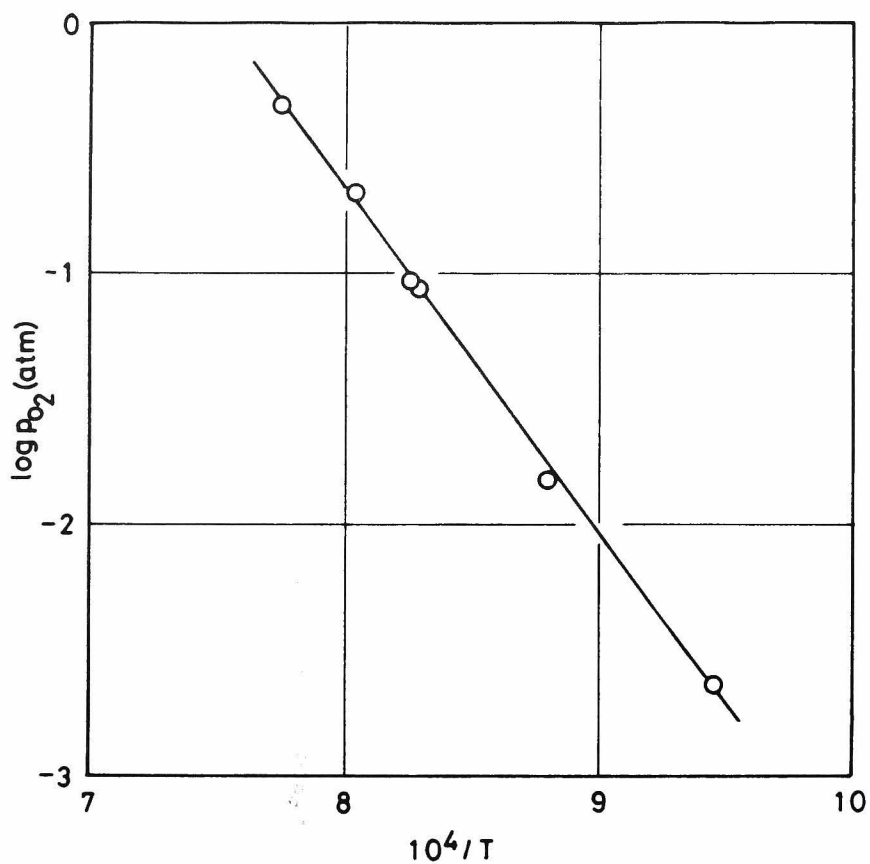


図 56 Spinel-Hausmannite-Bixbyite 3 相平衡の  
平衡酸素分圧と温度の関係

学的数値を得た。

$$\log p_{O_2} = -12820/T + 9.68 \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -58950 + 44.3 T \text{ cal} \quad (9)$$

$$\Delta H^\circ = -58.6 \text{ Kcal} \quad (800 \sim 1050^\circ \text{C}) \quad (10)$$

$$\Delta S^\circ = -44.3 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \quad (800 \sim 1050^\circ \text{C}) \quad (11)$$

### 3. FeO-MnO 系の活量曲線

Manganowustite はほぼ純粋な Fe と平衡しうるので、Manganowustite 中の FeO は次の平衡反応が成立する。



したがって Fe-Mn 合金と平衡する Manganowustite 中の FeO の活量は次式で与えられる。

$$\log a_{\text{FeO}} = \frac{1}{2} (\log p_{\text{O}_2} - \log p_{\text{O}_2}^{\circ}) \quad (13)$$

ここで  $p_{\text{O}_2}^{\circ}$  は Fe-Fe<sub>1-x</sub>O 平衡の酸素分圧であり、 $p_{\text{O}_2}$  は Manganowustite と合金の平衡酸素分圧である。そこで図 53 の Manganowustite と Fe の平衡酸素分圧値を用い、(13) 式にしたがって求めた FeO の活量曲線を図 57 に示した。図から明らかなように、Fe と平衡する Manganowustite 中の FeO の活量は Raoult の法測よりわずかに正に偏倚する。

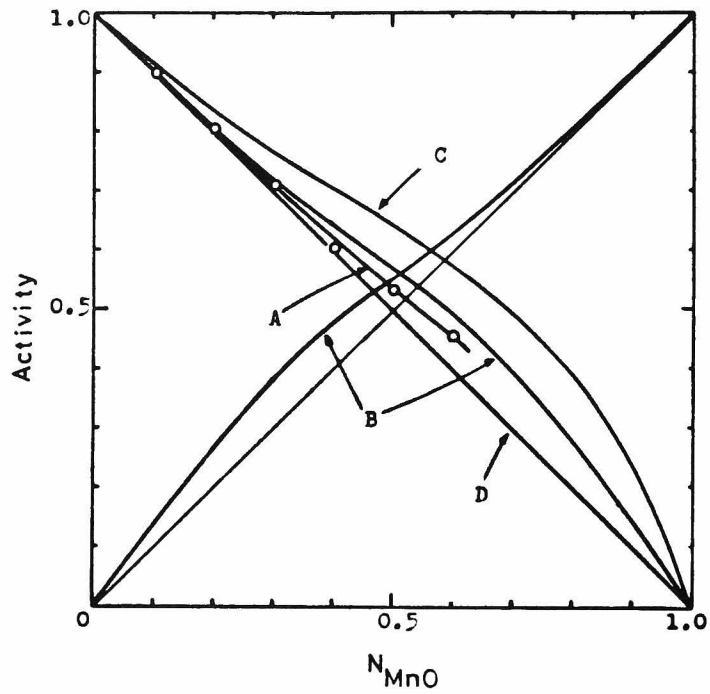


図 57 FeO-MnO 系の活量曲線 ( 9 0 0 ° C )

A : 9 0 0 ° C , This study

B : 1 1 5 0 ° C , Muan (51)

C : 1 0 0 0 ° C , Engell (65)

D : 8 5 0 ° - 1 1 5 0 ° C , Foster (66)

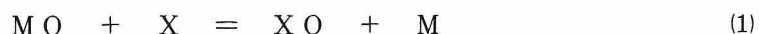
## 第 5 章 平衡相制御における酸素分圧の役割

### 5-1 相平衡関係の分類

原鉱類の固相ガス還元においては最終段階で酸化物相と合金相が共存する。酸化物—合金平衡関係はこの方面の基礎的な知識として重要である。ある金属の酸化物がガス還元で分解して金属が析出しないような場合も複合酸化物から還元するとき、一部が還元されてくる現象は誘導還元として古くから知られてきたが、その理論的背景は酸化物—合金平衡領域の相平衡関係に求めることができる。

いま  $M-X-O$  系 ( $M, X$ : 金属元素) において、最低位酸化物をそれぞれ  $MO$  および  $XO$  であるとし、かつ相互溶解度が無視できるものとし、酸化物—合金平衡領域における相平衡関係を分類すれば図 58 のようになると考えられる。図 58 は典型的な相平衡関係を模式的に示したものであり、図中の破線は平衡タイラインあるいは等酸素分圧線であると考えてよい。

このような相平衡関係は次の反応，



の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  によって解析することができる。そのためにまず  $\Delta G^\circ$  に関する次の 3 つの条件，

$$\Delta G^\circ > 0, \quad \Delta G^\circ \approx 0, \quad \Delta G^\circ < 0 \quad (2)$$

によりまずその概略を把握する。すなわち、 $\Delta G^\circ \gg 0$  のとき反応(1)は右辺に大きく進行するから、 $XO$  および  $M$  が安定で、図 58 の (A) の相平衡関係が成立する。 $\Delta G^\circ \ll 0$  に対しては (D) の関係が優位となり、中間の (B), (C) の相関係は  $\Delta G^\circ \approx 0$  の場合に対応するものと考えられる。

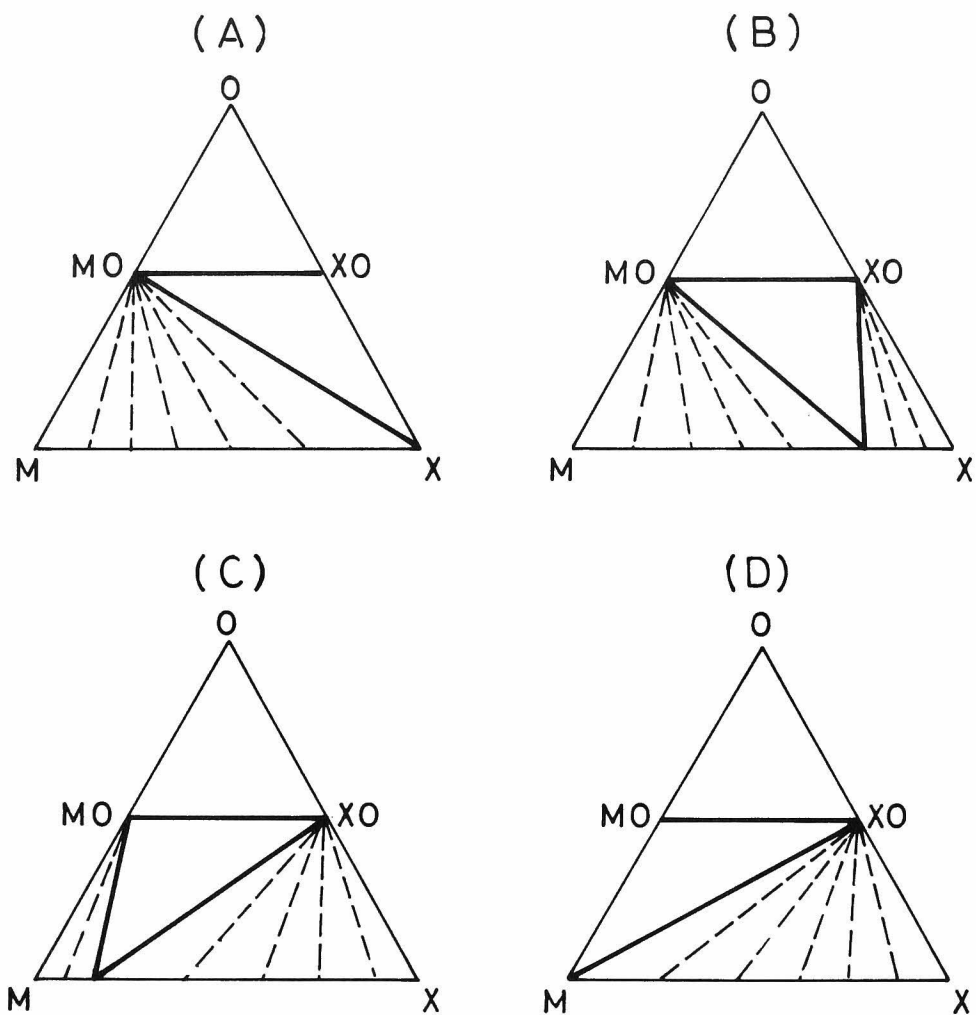
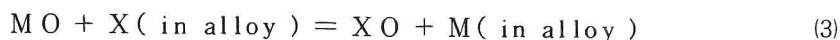


図 58 M—X—O系の酸化物—合金平衡領域における相平衡関係の分類（模式図）

さらに上記の相平衡関係を詳細に検討するためには、次の平衡関係を考察する必要がある。

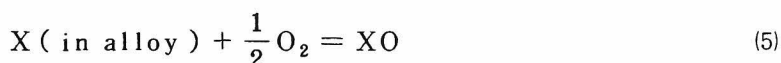


(3)式に対しては次の関係式

$$\Delta G^\circ = RT \ln (a_X / a_M) \quad (4)$$

が存在するので、MO—XO—Alloy 平衡における合金の活量比  $a_X / a_M$  が決まる。それゆえ、M—X合金の組成と活量の関係が明らかになっている場合は、ほぼ正確な相平衡関係が求められることになる。しかしながら(4)式から明らかのように、 $\Delta G^\circ \gg 0$  のとき  $a_X \gg a_M$ 、 $\Delta G^\circ \ll 0$  のとき  $a_X \ll a_M$ 、 $\Delta G^\circ \approx 0$  のとき  $a_X \approx a_M$  の関係が成り立つので、ごく定性的には図58の相平衡関係を導入することが可能である。

次に酸化物相と合金相の平衡酸素分圧は、



なる平衡反応を考えると、

$$p_{O_2} = a_X^{-2} \exp \left( \frac{2\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (6)$$

で与えられるので、M—X合金の組成と活量の関係が求められておれば、酸化物相と合金相の間で酸素分圧を指定したタイラインを引くことが可能になる。

反応(1)の  $\Delta G^\circ$  はMOおよびXOの標準生成自由エネルギーによって決まるので、結局上記の相平衡関係は各金属の酸素との化学的親和性あるいは、M—MO、X—XO平衡の酸素分圧に大きく依存すると考えてよい。

本研究の第3章および第4章で明らかにしたFe—Ni—O系、Fe—Mn—O系はNiOおよびMnOの標準生成自由エネルギーがFe<sub>1-x</sub>Oのそれよりも、それぞれ大きい場合および小さい場合である。したがってFe—Ni—O系は図58の(B)、

Fe-Mn-O系は(C)に近いと考えられる。図58の(A)および(D)のような極端な系としてはFe-Cu-O系およびFe-Ti-O系を挙げることができる。Cu-Cu<sub>2</sub>O平衡の酸素分圧はFe-Fe<sub>1-x</sub>O平衡の酸素分圧よりはるかに大きく、Ti-TiO平衡の酸素分圧ははるかに小さい。

本研究では、酸化物-合金相の平衡関係が上記の理論に基づき図58のように分類されることを実証する目的で、Fe-Cu-O系ならびにFe-Ti-O系に関する平衡状態図を測定し、合計4種類の平衡状態図の対比を試みた。

### 1. Fe-Cu-O系平衡状態図

Fe-Cu-O系は従来Cu-フェライトが関与する相平衡に興味をもたれてきた。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-CuO系領域にはCu-フェライトCuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFeO<sub>2</sub>およびCuFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>の3つの酸化物の存在が認められている。この領域における空气中( $p_{O_2}=0.21\text{ atm}$ )の相平衡に関してはYamaguchi<sup>(67)</sup>, Gadalla<sup>(2)</sup>の研究がある。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-Cu-Fe系領域に関しては現在のところ明らかにされていない。本研究ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-CuO領域に対してはHeガス中の等圧還元平衡曲線を求める方法より、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-Cu-Fe領域に対してはCO-CO<sub>2</sub>混合ガス平衡-熱天秤測定で等圧還元平衡曲線の方法によりFe-Cu-O系の平衡状態図を明らかにした。

還元平衡曲線測定のための出発試料はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 2元系上の組成とした。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCuOはそれぞれ蓚酸鉄および蓚酸銅の熱分解によって作成し、両酸化物を所定の混合比に混合、4 ton/cm<sup>2</sup>で加圧成形し、800℃で30時間空气中で焼成した。これを再粉砕し、再成形して1000℃で100時間酸素気流中で焼成した。試料の組成ならびにX線回折の結果を表5に掲げた。

He中の酸素分圧はジルゴニア固体電解質起電力法およびHe中でのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびCuOの還元平衡曲線から $\log p_{O_2} = -5.2$ と決定した。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-CuO系のHe中における等圧還元平衡曲線を図59に示した。また還元平衡曲線上の各曲線部分で存在する平衡相を急冷試料のX線

表 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –CuO 系試料の組成および平衡相

試料番号	混 合 モ ル 比		X 線 回 折
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CuO	
1	0	100	CuO
2	10	90	CuO + $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
3	20	80	CuO + $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
4	30	70	CuO + $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
5	40	60	CuO + $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
6	50	50	$\text{CuFe}_2\text{O}_3$
7	60	40	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ + $\text{Fe}_2\text{O}_3$
8	70	30	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ + $\text{Fe}_2\text{O}_3$
9	80	20	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ + $\text{Fe}_2\text{O}_3$
10	100	0	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

回折で求め、その結果を表 6 に示した。

試料 N° 2, 3, 4, 5, 6 の 625℃ 以下の曲線は温度とともに酸素濃度が変化する自由度 2 の領域で、X 線回折により CuO と Spinel ( $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) の平衡であることが判明した。625℃ の垂直線は自由度 1 の 3 相平衡領域である。625 ~ 645℃ の温度範囲で 2 相平衡領域、645℃ で 3 相平衡領域となり、650℃ 以上では 2 相平衡である。X 線回折の結果を考慮して、630℃ で  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ –CuO– $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  3 相平衡、625 ~ 645℃ で CuO– $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  2 相平衡、645℃ で CuO– $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ – $\text{Cu}_2\text{O}$  3 相平衡、650℃ 以上で  $\text{Cu}_2\text{O}$ – $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  2 相平衡である。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{Cu}_2\text{O}$ –Cu–Fe 系に対する CO– $\text{CO}_2$  混合ガス平衡—熱天秤測定による 830℃ における等温還元平衡曲線を図 62 に示した。 $\log p_{\text{O}_2} = -16.78$  より高い酸素分圧の領域で酸素濃度は酸素分圧の関数として変化しており、自



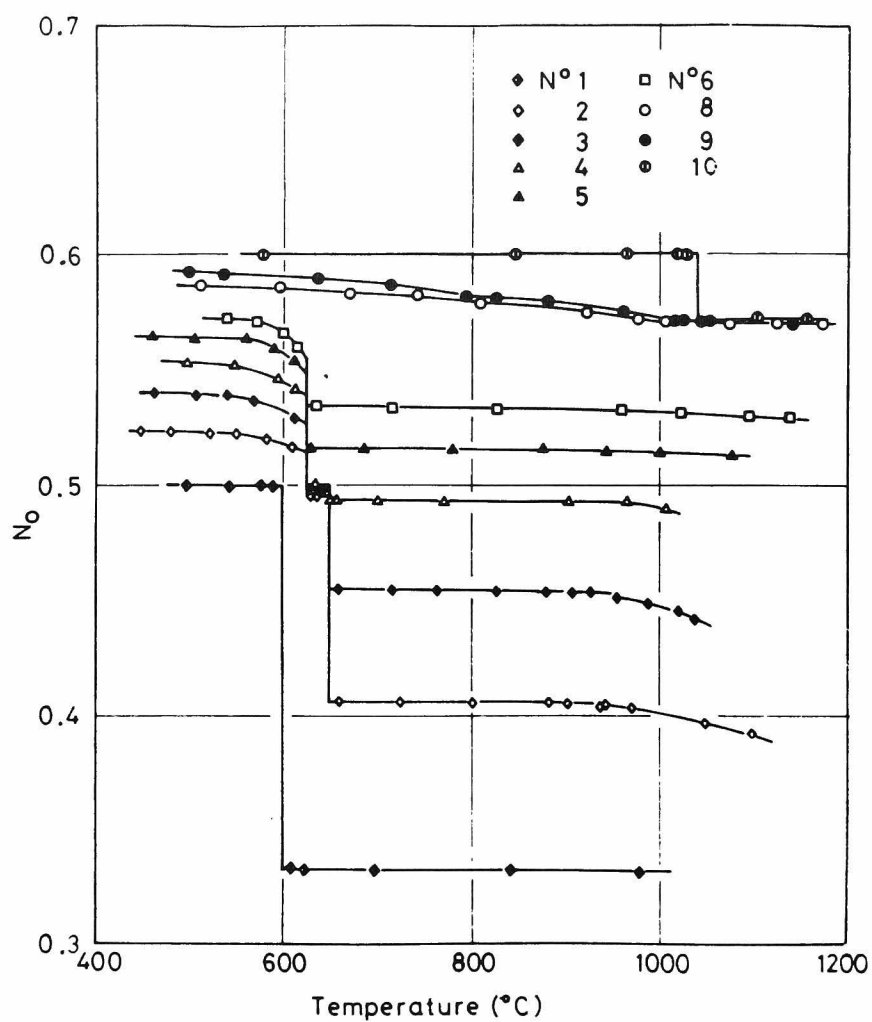


図 59  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$  系の He 中における  
等圧還元平衡曲線 ( $\log p_{\text{O}_2} = -5.2$ )

表 6  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--Cu}_2\text{O--CuO}$ 系における平衡相の同定

試料番号	温度(°C)	X 線 回 折
1	900	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	1110	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
2	700	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	750	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	960	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
3	558	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$
	600	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$
	660	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	765	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	912	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	1000	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
4	705	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
	1016	$\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
5	768	$\text{CuFeO}_2 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
	1000	$\text{CuFeO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
6	780	$\text{CuFeO}_2 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
	930	$\text{CuFeO}_2 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
	960	$\text{CuFeO}_2 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
8	545	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Spinel}$
	615	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Spinel}$
	683	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
	927	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_5\text{O}_8 + \text{CuFeO}_2$
	960	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_5\text{O}_8 + \text{CuFeO}_2$
	1000	$\text{CuFeO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
9	960	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$
	1000	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_5\text{O}_8$

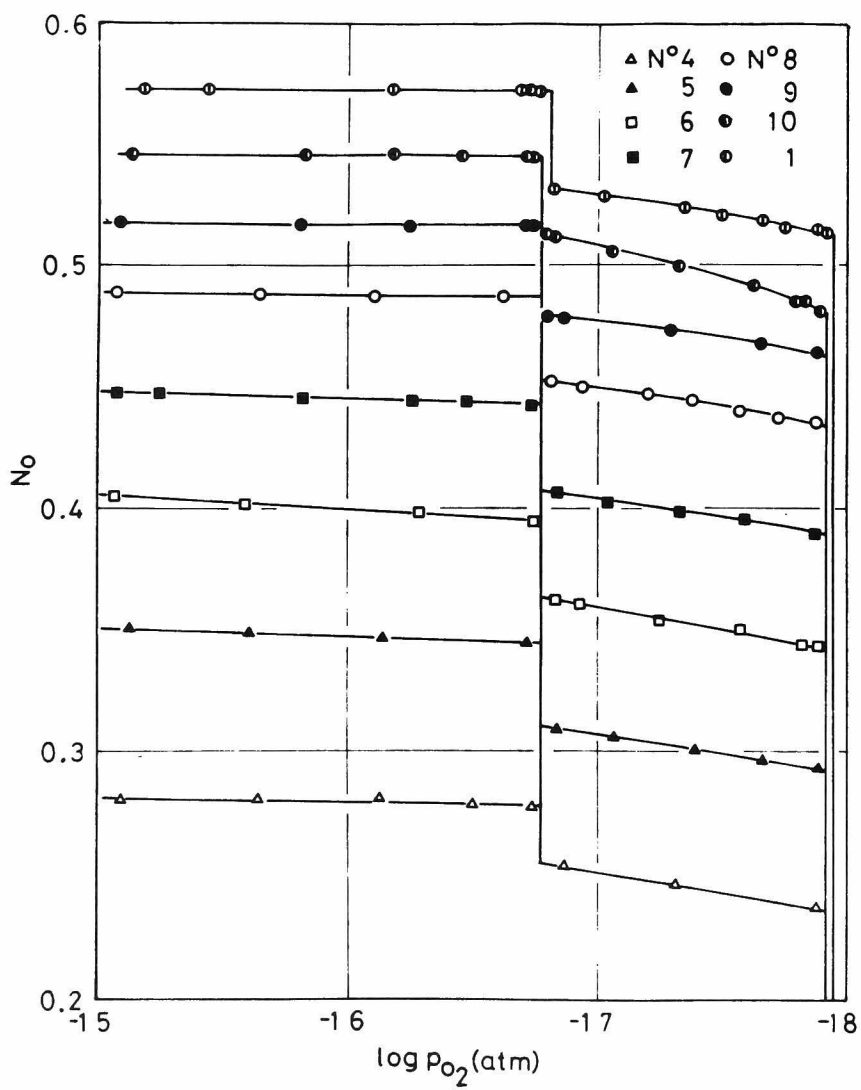


図 60  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O-Cu-Fe}$  系の  $830^\circ\text{C}$  における  
等温還元平衡曲線

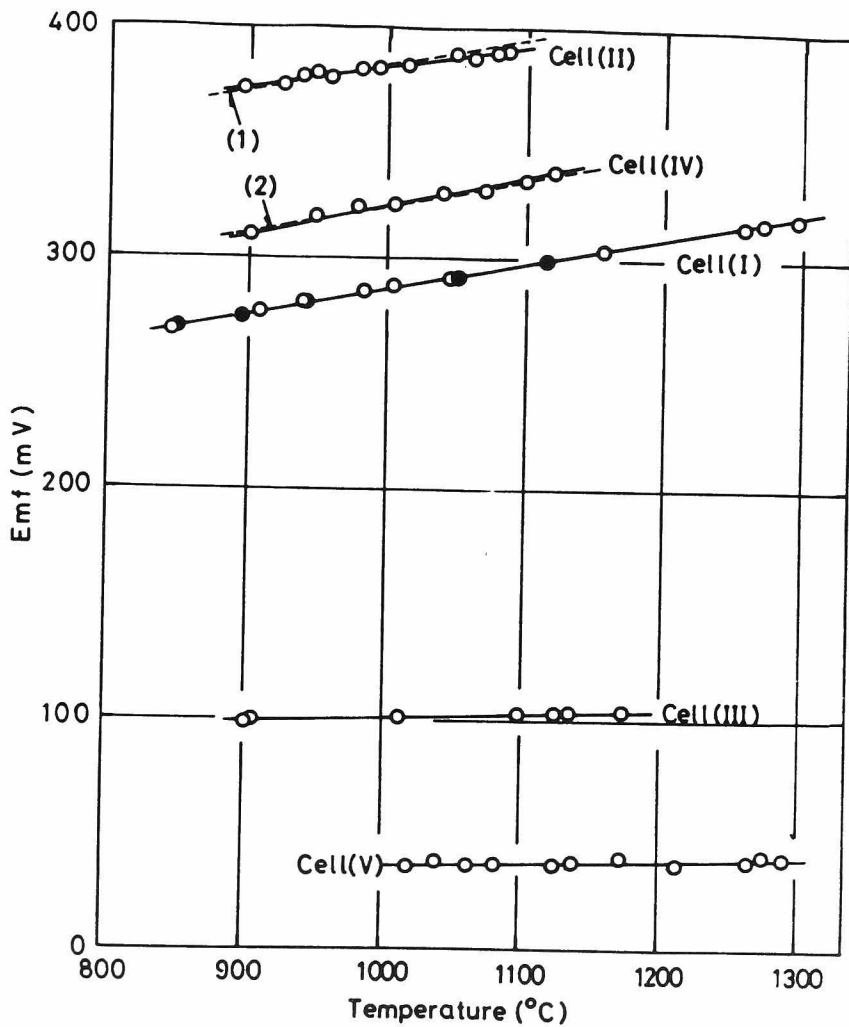


図 6 1 電池の起電力と温度の関係

- (I)  $\text{Ni, NiO/O}^{2-}/\text{Fe, Fe}_{1-x}\text{O}$
- (II)  $\text{Ni, NiO/O}^{2-}/\text{Fe, TiO}_2, \text{FeTiO}_3$
- (III)  $\text{Fe, Fe}_{1-x}\text{O/O}^{2-}/\text{Fe, TiO}_2, \text{FeTiO}_3$
- (IV)  $\text{Ni, NiO/O}^{2-}/\text{Fe, FeTiO}_3, \text{Fe}_2\text{TiO}_4$
- (V)  $\text{Fe, Fe}_{1-x}\text{O/O}^{2-}/\text{Fe, FeTiO}_3, \text{Fe}_2\text{TiO}_4$

由度が2の Spinel と Fe-Cu 合金の2相共存領域であることが X線により確認された。 $\log p_{O_2} = -16.78$ においては Spinel-Wustite-Alloy の3相平衡である。また  $-17.92 < \log p_{O_2} < -16.78$  なる酸素分圧範囲で Wustite と Fe-Cu 合金の2相平衡、 $\log p_{O_2} = -17.92$  で Wustite-Fe-Cu の3相が平衡する。

以上の結果を基にして Fe-Cu-O 系の  $830^\circ\text{C}$  における等温断面図を決定し図 61 に示した。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  2元系上の  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  の存在に関しては、Spinel 固溶体であるという見解が一般的であるが、 $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  なる組成でキュリー一点が他の組成よりも低く<sup>(68)</sup>、Seebeck 係数が正から負へ変化し<sup>(70)</sup>、また格子定数も極大値を示す事実<sup>(70)</sup>、さらに飽和磁気能率の測定<sup>(71)</sup>から特別な化合物であるともみなされる。本実験においては X線により  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  が確認され、さらに図 59 の試料 9 の還元平衡曲線が  $800^\circ\text{C}$  近傍を境として2つの曲線部分から成っていることなどから、 $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  が安定な固溶体として存在することが推論される。しかし  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  系を均一な固溶体とみなすことも妥当であると考えられる。

## 2. Fe-Ti-O 系平衡状態図

FeO-TiO<sub>2</sub> 系上には  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  Ulvospinel,  $\text{FeTiO}_3$  Ilmenite,  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  Pseudobrookite の3つの酸化物が存在する。Ti-O 2元素には Magneli 相と呼ばれる多くの酸化物相があるが、TiO<sub>2</sub> よりも低位の酸化物は、その平衡酸素分圧が本研究の制御限界以下にあるので Fe-TiO<sub>2</sub>-O 系を測定の対象とした。

平衡状態図の作成のための実験は、まず X線回折で平衡相を同定して相の平衡関係を明らかにしたのち、Fe-TiO<sub>2</sub>-FeTiO<sub>3</sub> および Fe-FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 3相平衡の平衡酸素分圧を固体電解質起電力法で測定した。本実験に使用したジルコニア固体電解質電池の構成は次のとおりである。

(I) Pt/Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, Fe<sub>1-x</sub>O/Pt

(II) Pt/Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, TiO<sub>2</sub>, FeTiO<sub>3</sub>/Pt

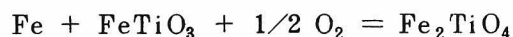
(Ⅲ) Pt/Fe, Fe<sub>1-x</sub>O/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, TiO<sub>2</sub>, FeTiO<sub>3</sub>/Pt

(Ⅳ) Pt/Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>/Pt

(Ⅴ) Pt/Fe, Fe<sub>1-x</sub>O/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>/Pt

Wustite 試料は Hematite を 900 °C で CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにて還元し、最終的に Wustite 組成で平衡させて作製した。FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は Wustite および TiO<sub>2</sub> 粉末を所定の混合比に混合し、4 t/cm<sup>2</sup> で加圧成形後、シリカ管に真空封入して 1000 °C で 1 週間加熱した。得られた試料は X 線回折で相の同定を行った。Fe および Ni 粉末は Hematite および NiO を 800 °C で水素還元したものを用いた。Ni/NiO, Fe/Fe<sub>1-x</sub>O, Fe/TiO<sub>2</sub>/FeTiO<sub>3</sub>, Fe/FeTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 電極はそれぞれの粉末をはば等重量に混合し、4 t/cm<sup>2</sup> で 8 mm φ × 2 mm の円板状に成形したものである。

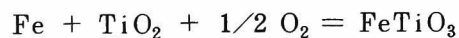
図 6 1 に電池の起電力と温度の関係を示した。この結果を基にして次の熱力学的数値を得た。



$$\Delta G^\circ = -658000 + 16.22 T \quad \text{cal}$$

$$\Delta S^\circ = -16.22 \quad \text{cal} \cdot \text{deg}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -65.81 \quad \text{Kcal}$$



$$\Delta G^\circ = -69360 + 16.84 T \quad \text{cal}$$

$$\Delta S^\circ = -16.84 \quad \text{cal} \cdot \text{deg}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -69.36 \quad \text{Kcal}$$

本研究において求められた Fe-Ti-O 系の等温断面図を図 6 5 に示した。

### 3. 実在系の相平衡関係の分類

図 6 2, 6 3, 6 4, 6 5 に本研究において求めた Fe-Cu-O, Fe-Ni-O, Fe-Mn-O および Fe-Ti-O 系の等温断面図を対比して示した。高酸素分圧領域ではいずれの系もスピネル相を含む複雑な相平衡関係を示すが、低酸素分圧領域における合金相に対する平衡相の関係は、図 5 8 に示した分類とはほぼ一致している。Fe-Mn-O 系においては、合金相と平衡する Manganowustite が全率固溶体酸化物を形成するので、図 5 8 のような 3 相平衡領域は存在しないが、等酸素分圧タイラインを検討すると、高 Fe 濃度側の Fe-Mn 合金が高  $Mn_{1-x}O$  濃度の Manganowustite 相と平衡するので図 5 8 の (C) に類似すると考えてよい。

以上の議論から金属-酸化物平衡酸素分圧は相平衡関係を規制する重要な因子であることが判明した。

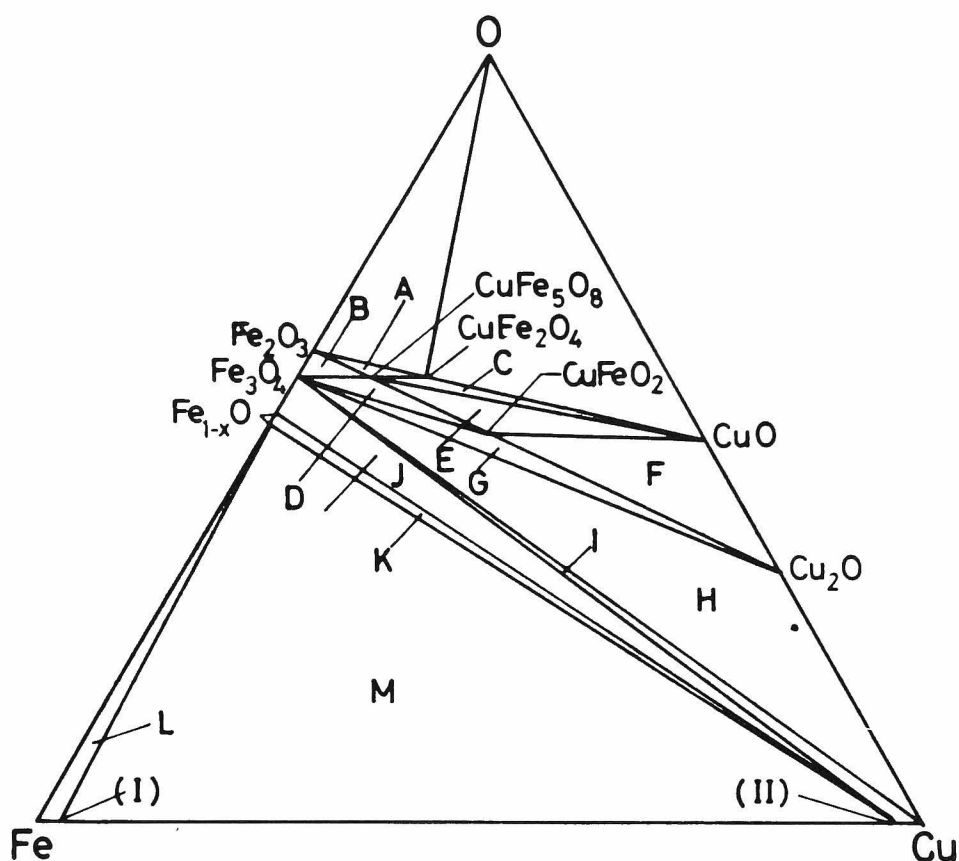


图 6 2 Fe-Cu-O 系等温断面图 (830 °C)

- A :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) 固溶体 2 相平衡
- B :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cu}_2\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 固溶体 2 相平衡
- C :  $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) 固溶体 2 相平衡
- D :  $\text{CuFeO}_2 - \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 固溶体 2 相平衡
- E :  $\text{CuFe}_5\text{O}_8 - \text{CuFeO}_2 - \text{CuO}$  3 相平衡
- F :  $\text{CuFeO}_2 - \text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$  3 相平衡
- G :  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CuFeO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$  3 相平衡
- H :  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{Fe}-\text{Cu})$  合金 3 相平衡
- I :  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - (\text{Cu}-\text{Fe})$  合金 2 相平衡
- J :  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{O} - (\text{Cu}-\text{Fe})$  合金 3 相平衡
- K :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - (\text{Cu}-\text{Fe})$  合金 (II) 2 相平衡
- L :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - (\text{Fe}-\text{Cu})$  合金 (I) 2 相平衡
- M :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - (\text{Fe}-\text{Cu})$  合金 (I) -  $(\text{Cu}-\text{Fe})$  合金 (II) 3 相平衡



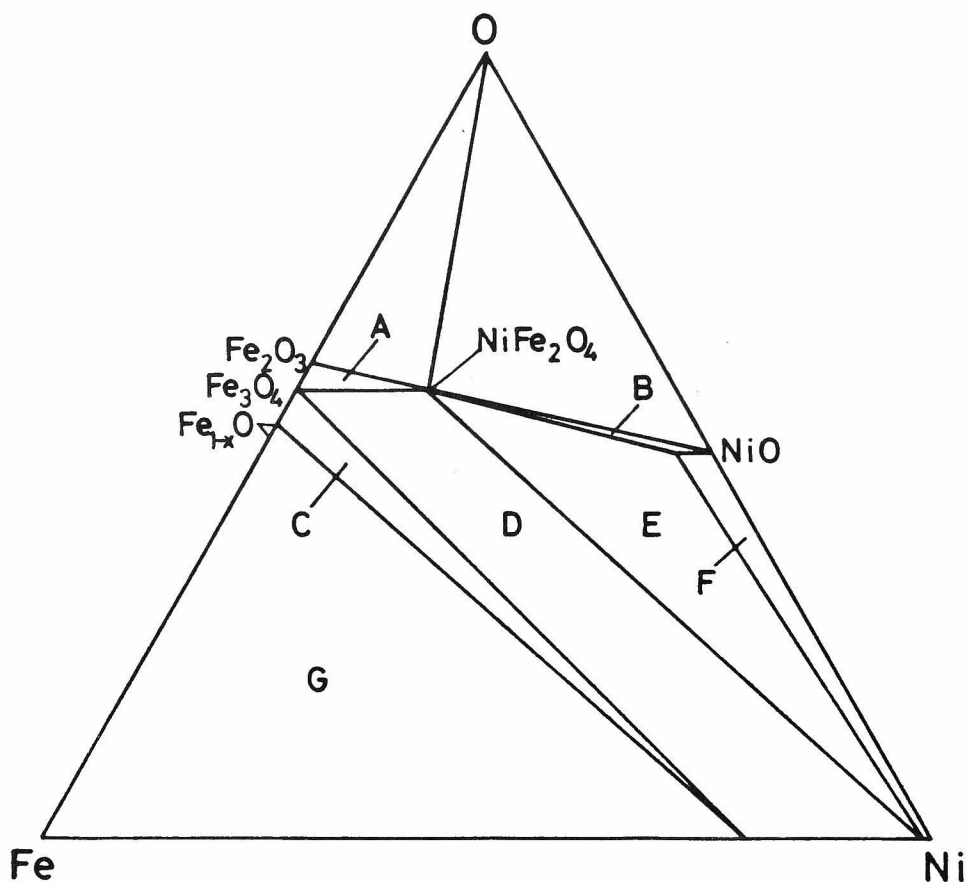


图 6 3 Fe-Ni-O 系等温断面图 (1000°C)

- A :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 固溶体 2 相平衡
- B :  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{NiO}$  2 相平衡
- C :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -(Fe-Ni) 合金 3 相平衡
- D :  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  固溶体 -(Fe-Ni) 合金 2 相平衡
- E :  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{NiO}$ -(Fe-Ni) 合金 3 相平衡
- F :  $\text{NiO}$ -(Fe-Ni) 合金 2 相平衡
- G :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -(Fe-Ni) 合金 2 相平衡

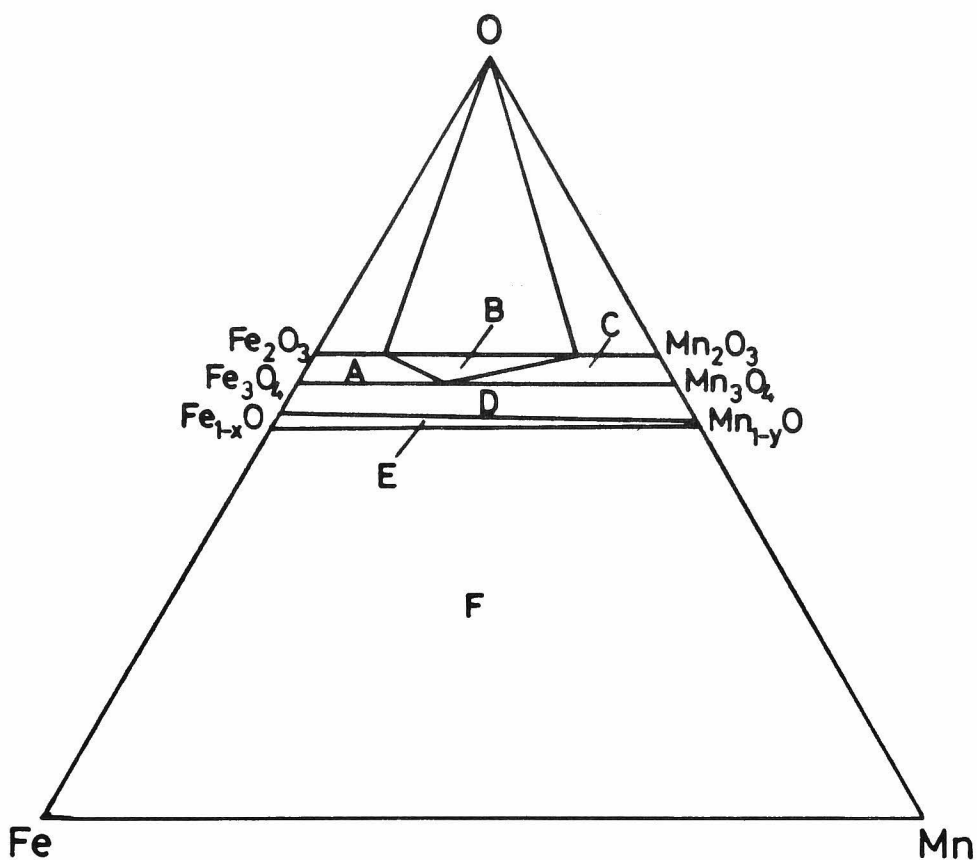


图 64 Fe-Mn-O 系等温断面图 (1000 °C)

- A :  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$  固溶体 -  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  固溶体 2 相平衡
- B :  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$  固溶体 -  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  固溶体 -  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  固溶体 3 相平衡
- C :  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  固溶体 -  $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  固溶体 2 相平衡
- D :  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  固溶体 -  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}$  固溶体 2 相平衡
- E :  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}$  固溶体 均一领域
- F :  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}$  固溶体 -  $(\text{Fe}-\text{Mn})$  合金 2 相平衡

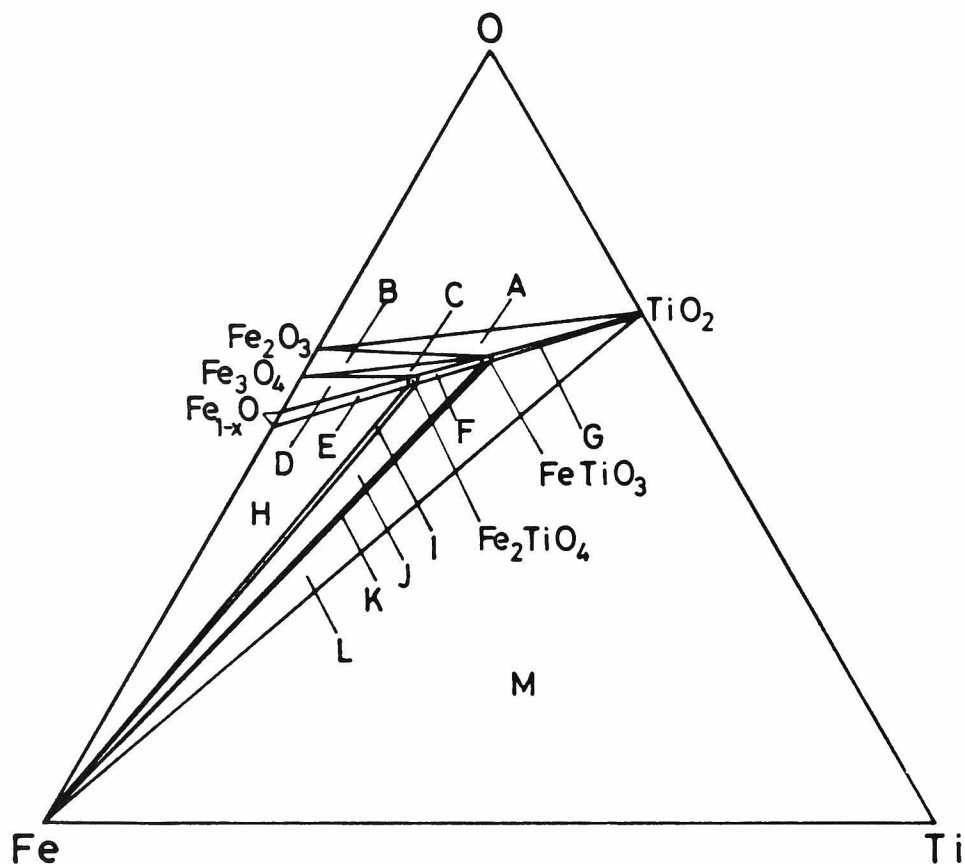


图 65 Fe-Ti-O系等温断面图 (1000℃)

- A :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{FeTiO}_3$  3 相平衡  
 B :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeTiO}_3$  3 相平衡  
 C :  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 固溶体 2 相平衡  
 D :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - $\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  固溶体 2 相平衡  
 E :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  2 相平衡  
 F :  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ - $\text{FeTiO}_3$  2 相平衡  
 G :  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  2 相平衡  
 H :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ -(Fe-Ti) 合金 3 相平衡  
 I :  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ -(Fe-Ti) 合金 2 相平衡  
 J :  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ - $\text{FeTiO}_3$ -(Fe-Ti) 合金 3 相平衡  
 K :  $\text{FeTiO}_3$ -(Fe-Ti) 合金 2 相平衡  
 L :  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -(Fe-Ti) 合金 3 相平衡  
 M : Fe-Ti- $\text{TiO}_2$  拟 3 元系

## 5-2 酸素分圧制御による相調製

M—X—O系の固定成分M/X比と温度が規制されていると，雰囲気中の酸素分圧の制御が目的とする相の精度の高い調製のための必要条件である。ガス相内制御可能な酸素分圧範囲は，ガス成分の組成，温度ならびに全圧によって決まる。全圧が1気圧のときのC—O系について，第1章(17)式を用いて酸素分圧—温度—濃度状態図を作成して図66に示した。図66の左側の縦軸は酸素

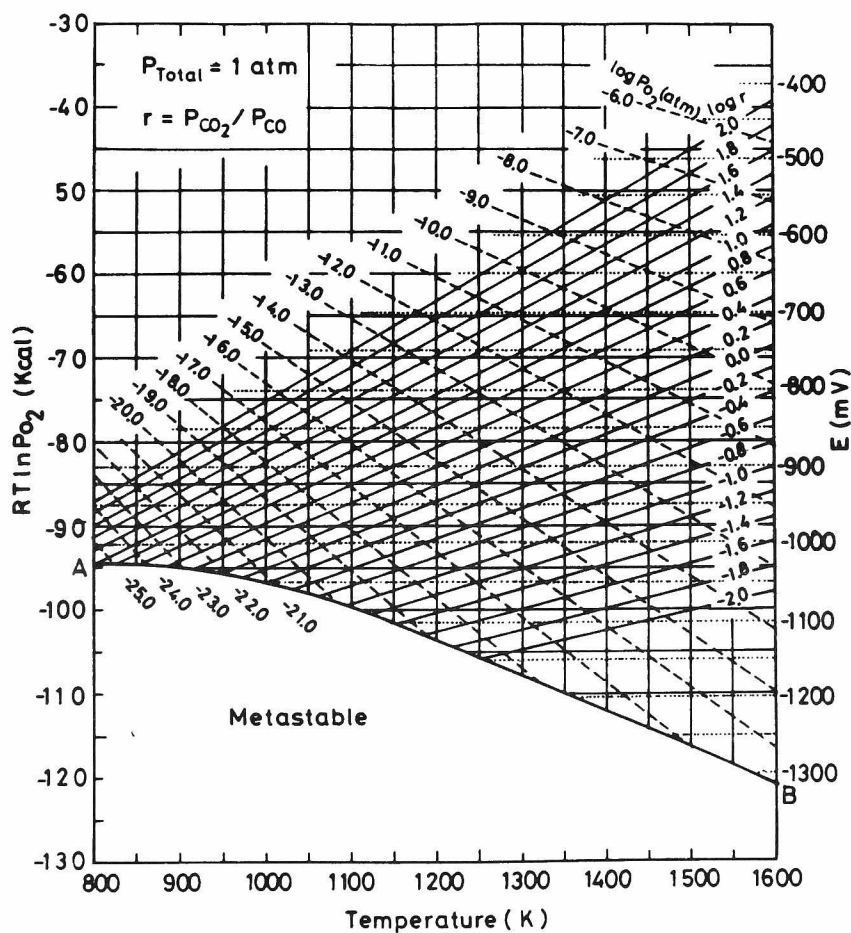


図 6 6 C—O系気相の酸素分圧—温度—濃度状態図  
曲線AB：炭素析出領域

ポテンシャルを次式

$$E = \frac{\mu_{O_2}}{4F} \quad (7)$$

により変換した電位を表わす。図中の曲線 AB 上は炭素析出領域であり，曲線 AB より低い酸素ポテンシャル領域では，ガス相の平衡は存在せず，曲線 AB より高い酸素ポテンシャル領域において平衡酸素分圧が得られる。したがって曲線 AB は C—O 系による酸素分圧制御の下限に相当する。

酸素分圧制御による相の調製のための条件は M—X—O 系の酸素分圧—温度—濃度状態図から読み取ればよい。図 67 はその説明のための一例として示す模式図であるが，これを用いて酸素分圧制御による合金の調製について以下に論じる。

図 67 の M—X—O 系等温断面図において，M—MO 平衡酸素分圧は X—XO 系平衡酸素分圧よりも低く，したがって MO は XO よりも安定な酸化物である。このことから図 67 の破線で示すタイライン上の酸素分圧値に関して  $p_a > p_b > p_c > p_d > p_e > p_f$  の条件が満足されなければならない。いま A 点の酸化物相を還元することにより酸素を完全に除去して合金にするためには雰囲気中の酸素分圧を  $p_e$  以下に保持すればよい。このときの合金組成は B 点にある。次に例えば酸素分圧を  $p_c$  に制御するとき，平衡相は C 点上に来て，MO 相と  $c'$  なる組成の合金相が共存することになる。酸素分圧を高くするにしたがって合金相中の成分 X の濃度は増大し，MO—XO—(M—X) Alloy 3 相共存の平衡酸素分圧  $p_a$  において XO は完全に還元されて，しかも合金中の X 濃度が最大になる。これは MO—XO 複合系の XO に関する選択還元の基礎的理論であり，酸素分圧制御が M—X 合金中の成分 X の濃縮化に不可欠の条件であると結論される。

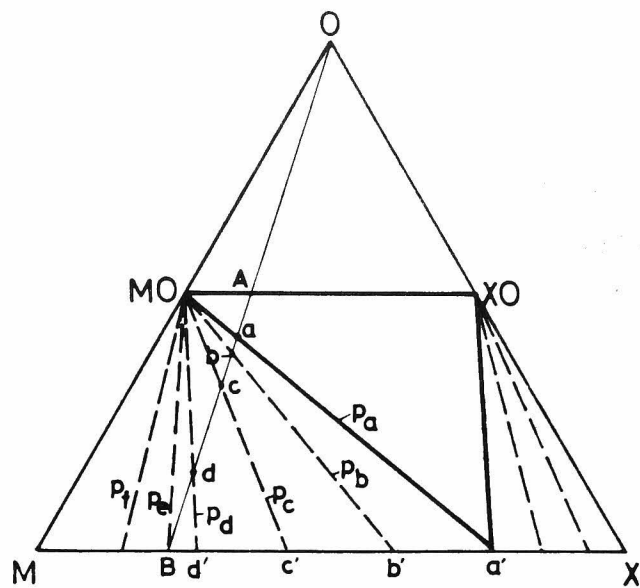


図 6 7 M—X—O 系等温断面図（模式図）

破線 : 等酸素分圧タイライン

直線 AB : 還元径路

$p_a, p_b$  : 酸素分圧値

金属－酸素系の相平衡は、酸素分圧、温度、濃度などの熱力学的示強因子のうち、Gibbs の相律によって指定される数だけの因子を規定することにより確立する。それゆえ、相平衡の固定には示強因子の制御が不可欠の操作条件である。逆に、目的とする相を精度良く調製するためには酸素分圧、温度、濃度の関数として安定相が判明していなければならず、これを図式的に標示したのが酸素分圧－温度－濃度状態図である。この状態図は従来の平衡反応式では表現できない平衡の実体を明白に示すことができるほか、この状態図に基いてエントロピー、エンタルピー項の算出も可能である。

この種の状態図の高温化学反応分野への応用範囲は多岐にわたっている。まず電子材料としての半導体は、純度、組成、結晶粒度から内部の構造欠陥に至るまで、要求される条件については無機材料合成の分野でもとくに厳密なものの一つである。そこで化合物として要求される特定の平衡状態を実現するために、系の熱力学的因子を積極的に制御することが化合物半導体の調製に不可欠の操作となっている。このようにして、高温で安定化された状態を常温まで急冷して固定すると、特有の電気的性質を備えた材料が得られる。そこで本研究の第2章では化合物ストイキオメトリ制御の原理を理解する上で重要な酸化物として非化学量論性の著しいWustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) について、酸素分圧－温度－濃度状態図を測定し、その安定領域における熱力学的性質を算出するとともに、平衡論的に導入されてくる構造欠陥のタイプ、濃度に関する考察を行った。

化合物結晶の製造にはその化合物内一相領域内における酸素分圧－温度－濃度状態図が要求されるが、他方、多相が関与する平衡領域における酸素分圧－温度－濃度状態図は、単独の酸化物および複合酸化物の還元、あるいは金属、合金の高温酸化などにたいする基礎的資料として重要である。そこで本研究では Fe-Ni-O 系、Fe-Mn-O 系を取り挙げてそれぞれの酸素分圧－温度－濃度

状態図を測定し、同時に熱力学的諸量を導出した。

酸素分圧は酸素を成分として含む系における多相平衡関係を規制する最も重要な因子の一つである。その例として、金属－酸化物平衡酸素分圧からFe－X－O系の合金－酸化物相共存領域における相平衡関係を推論することが可能であることを論じ、Fe－Cu－O，Fe－Ni－O，Fe－Mn－OおよびFe－Ti－O系の実測に基づく状態図を対比して示した。





## 参 考 文 献

- (1) P. Kofstad: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 869.
- (2) A. Gadalla and J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc., 65 (1966), 1.
- (3) F. Richardson and J. Jeffes: J. Iron Steel Inst., 160 (1948), 261.
- (4) A. Muan and E. Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addition-Wesley Pub. Co., (1965), 49.
- (5) C. Wagner: Z. Physik. Chem., 21 (1933), 25.
- (6) F. Hund: Z. Physik. Chem., 199 (1952), 142.
- (7) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), 379.
- (8) G. Chaudron: Thèse, Série A, n°875, n°d'ordre 1689, Paris, (1921).
- (9) L. Darken and R. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., 47 (1945), 1398.
- (10) K. Sanbongi: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., 1 (1949), 213.
- (11) P. Vallet and P. Raccach: Mém. Sci. Rev. Mét., 62 (1965), 1.
- (12) B. Swaroop and J. Wagner, Jr.: Trans. AIME, 239 (1967), 1215.
- (13) I. Bransky and A. Hed: J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968), 231.
- (14) B. Fender and F. Riley: J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 793.
- (15) W. Roth: Acta Cryst., 13 (1960), 140.
- (16) J. Wyckoff and K. Crittenden: J. Amer. Chem. Soc., 47 (1925), 2876.
- (17) G. Geiger, R. Levin and J. Wagner: J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), 947.

- (18) I. Bransky and D. Tannhauser: Trans. AIME, 293 (1967), 75.
- (19) G. Barbi: J. Phys. Chem., 68 (1964), 2912.
- (20) R. Meussner, L. Richards and C. Fujii: Rep. NRL Progress, P. 26, Naval Research Lab. Washington, D. C.
- (21) R. Ackerman and R. Sandford, Jr.: U. S. At. Energy Comm. ANL-7250, Sept., (1960).
- (22) P. Gerdanian and M. Dodè: Compt. Rend., 258 (1964), 892.
- (23) R. Schenck: Stahl u. Eisen, 46 (1926), 670.
- (24) C. Offroy and J. Aubry: Mém. Sci. Rev. Mét., 60 (1963), 476.
- (25) J. Benard: Bull Soc. Chim., 16D (1949), 169.
- (26) N. Hovgrad and P. Jensfelt: Jernkontor. Annal., 140 (1956), 467.
- (27) E. Jette and F. Fotte: J. Chem. Phys., 1 (1933), 29.
- (28) J. Aubry and F. Marion: Chimie analytique, 41 (1959), 401.
- (29) H. Risso, R. Gordon and I. Culter: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 266.
- (30) 竹内栄: 日本金属学会誌, 14 (1950), 6.
- (31) G. Libowitz: Progr. Solid State Chem., 2 (1965), 216
- (32) P. Kofstad: J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967), 1842.
- (33) J. Gordeev and J. Tretjakow: Nachr. Moskauer Univ., Ser. 2, (1961), 32.
- (34) M. Braversand and C. Birchenall: Corrosion, 14 (1958), 179.
- (35) A. Paladino, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), 168.
- (36) R. Oriani: Acta Met., 1 (1953), 448.
- (37) G. Roeder and W. Smertzer: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 1074.
- (38) G. Viktorovich, V. Gutin and D. Lisovskii: Tsvetnye Metally., 7 (12), (1966), 54.

- (39) A. Dalvi and W. Smertzer: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), 1431.
- (40) S. Kachi, Y. Bando and S. Higuchi: Japan J. Appl. Phys., 1 (1962), 307.
- (41) H. Davies and W. Smertzer: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 1362.
- (42) C. Gatellier, D. Henriët and M. Olette: C. R. Acad. Sc. Paris, Sèrie C, 271 (1970), 453.
- (43) M. Kushko, V. Balakirev, R. Dobrovinskii, G. Popov, A. Men and G. Chufarov: Russ. J. Phys. Chem., 43 (1969), 1739.
- (44) E. Walsøe de Reca and C. Pampillo: Acta Met., 15 (1967), 1263.
- (45) G. Roeder and W. Smertzer: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 1074.
- (46) L. S. Darken, R. W. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1953), 462.
- (47) W. Müller and H. Schmaltzried: Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 68 (1964), 270.
- (48) S. Bhatt and H. Merchant: J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969), 452.
- (49) B. Mason: Geologiska Föreningens, B64 (1942), 97.
- (50) H. Van Hook and M. Keith: Amer. Mineral., 43 (1958), 69.
- (51) K. Schwerdtfeger and A. Muan: Trans. AIME, 239 (1967), 1114.
- (52) J. Caughlin: U. S. Bur. Mines Bull., N°542 (1954), 80.
- (53) C. Kingsberg and R. Roy: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), 620.
- (54) C. Alcock and S. Zador: Electrochem. Acta, 12 (1963), 673.
- (55) D. Smyth: J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), 167.
- (56) N. Davies and D. Richardson: Trans. Faraday Soc., 55 (1959), 604.

- (57) A. Hed and D. Tannhauser: J. Electrochem. Soc., 114 (1967), 314.
- (58) W. Hahn, Jr. and A. Muan: Amer. J. Sci., 258 (1960), 66.
- (59) R. Meyer and K. Rötgers: Z. Anorg. Chem., 57 (1908), 104.
- (60) H. Ulich and H. Siemonsen: Arch. Eisenhütt., 14 (1940), 104.
- (61) T. Matsushima and W. Thoburn: Can. J. Chem., 43 (1965), 1723.
- (62) N. Schmahl and B. Stemmler: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 365.
- (63) E. Otto: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 88.
- (64) G. Chartte and S. Flengas: J. Electrochem. Soc., 115 (1968), 799.
- (65) H. Engell: Z. Phys. Chem., 35 (1962), 192.
- (66) P. Foster and A. Welch: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), 1636.
- (67) T. Yamaguchi: J. Ceram. Assoc. Japan, 75 (1967), 3.
- (68) F. Bertaut and C. Delorme: C. R. Acad. Sci. Paris, 236 (1953), 74.
- (69) C. Jefferson: J. Appl. Phys., 36 (1965), 1165.
- (70) Z. Simsa and V. Haudek: J. Phys., 20 (1970), 301.

## 本研究に関する公表論文

1. Fe-Ni-O系に関する熱力学的研究  
小野勝敏, 横川清志, 山口昭雄, 森山徐一郎  
日本金属学会誌, 35 (1971), 750
2. Fe-Mn-O系に関する熱力学的研究  
小野勝敏, 上田忠雄, 尾崎 太, 植田幸富, 山口昭雄,  
森山徐一郎  
日本金属学会誌, 35 (1971), 757
3. Wustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) の熱力学的性質と構造欠陥  
小野勝敏, 山口昭雄, 森山徐一郎  
日本金属学会誌, 35 (1971), 871
4. Fe-Cu-O系平衡状態図  
小野勝敏, 今村義宏, 山口昭雄, 森山徐一郎  
日本金属学会誌, 36 (1972), 701
5. Fe-FeO-TiO<sub>2</sub>系に関する熱力学的研究  
小野勝敏, 森山徐一郎  
日本鉱業会誌, 89 (1973), 313

## 謝

## 辞

本研究は京都大学工学部冶金学教室非鉄冶金学研究室で行ったものでありますが，本研究を通じ京都大学工学部教授 森山 徐一郎先生には並々ならぬ御指導と御激励を賜りました。衷心よりお礼申し上げる次第であります。

また，大阪大学工学部 幸塚善作教授，近畿大学理工学部 山口昭雄教授には本研究の実行に当って適切な御指示と御助言を賜りましたことを深くお礼申し上げます。

さらに，日頃から御鞭撻，御援助を頂きました非鉄冶金学研究室の大石敏雄助手，植田幸富助手，西村晃子技官に心から感謝致します。

本研究の実験には非鉄冶金学研究室の卒業生に多大の御協力を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

